



# Control de la nanoestructura como procedimiento para optimizar las propiedades físicas de materiales compuestos de matriz polimérica y nanotubos de carbono

Jaime Javier Hernández Rueda

Directores:

Dra. Mari Cruz García Gutiérrez  
Prof. Tiberio A. Ezquerro Sanz

Departamento de Física Macromolecular. Instituto de Estructura de la Materia (CSIC)

Tutora:

Dra. Nieves Menéndez González

Departamento de Química Física Aplicada. Universidad Autónoma de Madrid.

---

*Memoria presentada para optar al  
grado de Doctor en Química  
por la Universidad Autónoma de Madrid.  
Febrero 2010*



*A mi familia.  
lo más importante de mi vida.*





## **Prólogo:**

*Aparentemente, entre la forma de construir barcas hace 5000 años y la de fabricar un moderno Airbus A380 no hay ninguna relación. Sin embargo, el concepto estructural que se emplea en ambos casos es parecido: uso de materiales compuestos; cañas de madera unidas e impermeabilizadas mediante brea en un caso o plásticos reforzados con fibra de carbono en el otro. Esta tesis doctoral trata sobre este tipo de materiales, en este caso formados por una matriz polimérica que ha sido reforzada con nanotubos de carbono.*

*No importa dónde se encuentre el lector en este momento, si levanta la vista, pronto descubrirá que muchos de los objetos que le rodean se basan en materiales poliméricos, ya sean de origen natural o sintético. La enorme variedad de polímeros y las propiedades que poseen hacen que sus aplicaciones se extiendan a, prácticamente, todos los rincones de nuestra sociedad. Bolsas de plástico, el balón con el que España ganó la última Eurocopa de 2008 o piezas fundamentales de la estación espacial internacional, todos ellos están fabricados a partir de materiales poliméricos. Un poco más difícil de ver es el segundo componente de nuestro material compuesto: los nanotubos de carbono. Descubiertos hace menos de 20 años, han resultado ser un material con una estructura y unas propiedades, como se verá, extraordinarias. En algún lugar se ha descrito que la idea de construir un ascensor hasta esa estación espacial era un disparate...hasta que aparecieron estas moléculas.*

*Las propiedades que presenta un material suelen depender de su estructura. Por ejemplo, la forma que adopta una proteína en base a la secuencia de aminoácidos que la componen es la que, finalmente, determina su función. Esta tesis aborda el problema de la interrelación entre estructura y propiedades que presentan estos materiales de, estudiando de forma paralela ambos aspectos tanto para las matrices como para sus compuestos con nanotubos de carbono.*

*La tesis está dividida en 6 capítulos. En el primero de ellos se comentarán de forma breve aspectos generales de los materiales en que se basan los nanocompuestos objeto del estudio. Al final del mismo se expondrán de manera sucinta los objetivos marcados al inicio del trabajo. El Capítulo II sirve para explicar los métodos de obtención de los materiales estudiados, así como la preparación de los diferentes tipos de muestras. Además se describen las técnicas experimentales que se han empleado a lo*

*largo del trabajo, profundizando en las más utilizadas. En el Capítulo III se describirán experimentos de cristalización realizados bajo diferentes condiciones, tanto de las matrices poliméricas como de los materiales compuestos. Se han estudiado las variaciones que pueden presentar sus estructuras como consecuencia de diferentes condiciones de procesado para poder controlarlas e, influir así, en sus propiedades finales. El capítulo IV se centra, precisamente, en el estudio de las propiedades de estos materiales. Se comentarán sus propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas y, dado que el grado de dispersión alcanzado por los nanotubos de carbono en las matrices poliméricas influye en dichas propiedades, el capítulo se cerrará con un estudio sobre este parámetro. En el capítulo V se presentarán los resultados obtenidos del estudio de estos materiales cuando se depositan en forma de películas muy delgadas, del orden de nanómetros, así como de las variaciones morfológicas que aparecen tras ser sometidos a procesos de cristalización. El trabajo finaliza con el capítulo VI, donde se recogen las conclusiones derivadas del mismo. Al final de cada capítulo se encuentran las referencias citadas a lo largo del mismo.*

*He tenido la suerte de poder disfrutar mientras realizaba este trabajo, espero que esto se refleje durante las siguientes páginas y el lector pueda disfrutar de leerlo.*

## **Agradecimientos:**

Quiero mostrar mi más sincero agradecimiento a las personas que han dirigido esta tesis: la Dra. Mari Cruz García y el Prof. Tiberio Ezquerro. Sobre decir que sin su paciencia, su constante ayuda y su apoyo, este trabajo no estaría en tus manos. Gracias por la oportunidad que me distéis de disfrutar de esta experiencia.

Me gustaría también agradecer la labor realizada por mis tutores de la UAM, el Prof. Jesús Tornero (d.e.p.) y la Dra. Nieves Menéndez.

Gracias también a cada miembro del grupo en el que he tenido la suerte de trabajar. Aurora, Daniel, José Carlos, Alejandro, Esperanza, Amelia, Ana, Nacho...soy un privilegiado por haber podido formar parte de un grupo tan rico y tan completo, en lo humano y, por supuesto, en lo científico.

Gracias a todas aquellas personas que han pasado por el 404: Inés, Marco, Julia, Said, la Dra. Soccio...desde luego no he tenido tiempo de aburrirme!

Gracias a todas las personas con las que he tenido la suerte de cruzarme cuando salía del 404...Echando la vista atrás me doy cuenta de la cantidad de buenos momentos que me habéis permitido disfrutar...

Por supuesto, agradezco la acogida y el apoyo que he recibido en aquellos centros que he tenido la oportunidad de visitar durante la realización de este trabajo. Tanto el Dr. Ivanov, como el Prof. Roslaniec, como el Prof. Jürgen Rühle me permitieron disfrutar de la enriquecedora experiencia que es colaborar con un grupo en el extranjero. Gracias a todos lo que, allí fuera, hicieron que me sintiera como en casa: Hamie, Nikolai (vaya cracks!), Kwan, Juan, Kim, Raghu, Waltraud (otra crack!)...que hubiera sido de mi sin vosotros!

Gracias a todas aquellas personas que han colaborado en la realización de este trabajo, ya sea mediante la preparación de materiales o mediante la caracterización de los mismos: la Dra. Rosalía Serna, Violeta Sánchez, Magda, Anna y, por supuesto, Concha Domingo. Este trabajo es tan vuestro como mío

Gracias amigos míos mis amigos. Siempre estáis y... eso no tiene precio.

Finalmente...gracias familia. Esta tesis es para vosotros. Un ladrillo, si. Pero dedicado por vuestro hijo, hermano, nieto o sobrino con todo su cariño. *Os quiero*



# ÍNDICE

|   |    |
|---|----|
| I. Introducción.....  | 1  |
| I.1. Materiales poliméricos.....  | 1  |
| I.2. Nanotubos de Carbono.....  | 10 |
| I.3. Objetivos y estrategia: Interrelación entre estructura y propiedades.....                | 13 |
| II. Parte experimental.....   | 17 |
| II.1. Técnicas Instrumentales.....  | 17 |
| II.1.1. Difracción de rayos X.....  | 17 |
| II.1.1.a. Introducción.....   | 17 |
| II.1.1.b. Aplicación de la difracción de rayos X al estudio de<br>materiales poliméricos..... | 20 |
| II.1.1.c. Luz sincrotrón.....   | 21 |
| II.1.2. Microscopia de Fuerza Atómica.....  | 24 |
| II.1.3. Espectroscopia Raman.....   | 34 |
| II.1.4. Elipsometría.....   | 39 |
| II.1.5. Espectroscopia Dieléctrica de Banda Ancha.....  | 42 |
| II.2. Materiales investigados.....  | 45 |
| II.2.1. Matrices poliméricas.....   | 45 |
| II.2.1.a. Poliésteres termoplásticos.....   | 46 |
| II.2.1.b. Poli éter-éster.....  | 47 |
| II.2.2. Material de refuerzo.....   | 47 |
| II.2.3. Síntesis.....   | 48 |
| II.2.3.a. Polimerización in situ (PI).....  | 48 |
| II.2.3.b. Mezcla en fundido (MD).....   | 52 |
| II.3. Preparación de muestras.....  | 53 |
| II.3.1. Películas gruesas ( $>10^3$ nm).....  | 53 |
| II.3.2. Películas delgadas ( $<10^3$ nm).....   | 54 |

|  |     |
|--|-----|
| III. Desarrollo estructural 3D.....  | 59  |
| III.1. Cristalización de nanocompuestos en condiciones quiescentes.....  | 59  |
| III.1.1. Cristalización de nanocompuestos de PET/SWCNT<br>obtenidos mediante mezcla en el fundido.....                         | 59  |
| III.1.2. Cristalización de nanocompuestos de PBT/SWCNT<br>obtenidos mediante polimerización in situ.....                       | 71  |
| III.2. Cristalización bajo flujo.....  | 78  |
| III.2.1. Cristalización de nanocompuestos de PET/SWCNT<br>sometidos a flujo elongacional mediante inyección en molde....       | 79  |
| III.2.2. Cristalización de nanocompuestos de PBT/SWCNT bajo un<br>flujo de cizalla.....  | 87  |
| III.2.2.a. Cristalización de PBT inducida bajo flujo de cizalla<br>en condiciones CTF.....                                     | 94  |
| III.2.2.b. Cristalización de PBT/SWCNT inducida bajo<br>flujo de cizalla en condiciones CTF.....                               | 102 |
| III.2.2.c. Cristalización de PBT/SWCNT inducida bajo un flujo<br>de cizalla en condiciones CTC.....                            | 112 |
| IV. Propiedades.....   | 127 |
| IV.1. Propiedades mecánicas de materiales nanocompuestos.....  | 127 |
| IV.1.1. Propiedades mecánicas de nanocompuestos de PET/SWCNT<br>y PBT/SWCNT obtenidos mediante polimerización in situ.....     | 127 |
| IV.1.2. Interrelación estructura-propiedades en nanocompuestos de<br>PBT-b-PTMO obtenidos mediante polimerización in situ..... | 127 |
| IV.2. Propiedades eléctricas de materiales nanocompuestos basados<br>en PET/SWCNT. Influencia del procesado.....               | 146 |
| IV.2.1 Propiedades eléctricas de nanocompuestos de PET/SWCNT<br>obtenidos mediante mezcla directa en fundido.....              | 147 |
| IV.2.2. Propiedades eléctricas en nanocompuestos de PET/SWCNT<br>obtenidos mediante polimerización in situ.....                | 153 |

|   |     |
|---|-----|
| IV.3. Propiedades ópticas de materiales nanocompuestos basados en PET/SWCNT: Polimerización in situ frente a mezcla directa en fundido..... | 157 |
| IV.4. Estudio de la dispersión de los nanotubos de carbono.....   | 161 |
| IV.4.1. Dispersión de rayos X a ángulo bajo.....  | 162 |
| IV.4.2. Microscopia electrónica.....  | 165 |
| IV.4.3. Microscopia de Fuerza Atómica.....  | 166 |
| V. Películas delgadas.  |     |
| V.1. Caracterización de películas delgadas de PET y PBT mediante AFM.....   | 171 |
| V.1.1. Caracterización de películas de PET.....   | 171 |
| V.1.2. Caracterización de películas de PBT.....   | 175 |
| V.2 Caracterización de películas delgadas de PET/SWCNT y PBT/SWCNT mediante AFM.....  | 182 |
| V.2.1 Caracterización de películas de PET/SWCNT.....  | 182 |
| V.2.2. Caracterización de películas de PBT/SWCNT.....   | 185 |
| V.3. Cristalización en películas delgadas de PET/SWCNT y PBT/SWCNT...   | 189 |
| V.4. Preparación de películas delgadas microestructuradas.....  | 202 |
| V.4.1. Medidas de conductividad eléctrica en películas delgadas de PET/SWCNT.....   | 207 |
| VI. Conclusiones.....   | 213 |





# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN

Un material compuesto o *composite* puede definirse como la combinación de dos o más materiales que, a pesar de ser inmiscibles y mantener una identidad bien diferenciada incluso a nivel microscópico, a nivel macroscópico forman un material homogéneo, de mejores características, que aprovecha las de cada uno de los elementos que lo forman<sup>1,2</sup>. Una de las fases, la más abundante, denominada matriz o fase continua se encarga de contener a la otra, denominada fase dispersa o de refuerzo. Dependiendo del material, las matrices pueden ser cerámicas, metálicas o poliméricas. Las últimas, usadas en este trabajo, presentan ciertas ventajas como son: i) una densidad relativamente baja, ii) una mejor adhesión con el material de refuerzo y iii) mayor facilidad para el procesado.

Los materiales usados como refuerzos pueden ser muy variados, desde, por ejemplo, serrín hasta, como sucede en este estudio, nanotubos de carbono (CNT, del inglés, “*Carbon Nanotubes*”). Estos últimos pertenecen a la última generación de materiales de refuerzo y, gracias a sus especiales características, abren la puerta a un nuevo tipo de materiales: los nanocompuestos<sup>3</sup>.

El objetivo del presente trabajo es avanzar en la comprensión de cómo afecta la presencia de estas partículas a la estructura y, por tanto, a las propiedades de los materiales compuestos.

### I.1. Materiales poliméricos

Los polímeros son macromoléculas formadas por la unión sucesiva y covalente de sus unidades constitutivas, llamadas monómeros<sup>4</sup>, en un número tan elevado que la adición o sustracción de una, o unas pocas, de esas unidades constitutivas hace que no varíen las propiedades de la macromolécula de forma significativa. Los pesos moleculares de estas macromoléculas pueden alcanzar valores de  $10^9$  g/mol, siendo este parámetro uno de los principales responsables de las propiedades y aplicaciones del polímero en cuestión.

A pesar de la enorme variedad de materiales poliméricos se puede realizar una clasificación sencilla atendiendo a su origen, de acuerdo con el esquema que se presenta en la figura I.1.

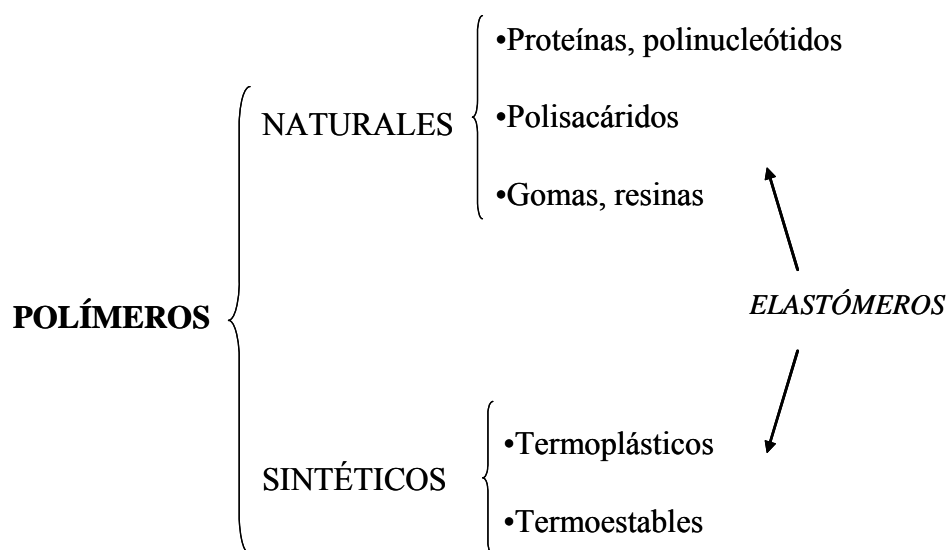


Figura I.1. Clasificación de los polímeros en base a su origen.

Por sus características, los polímeros presentan un amplio abanico de propiedades y aplicaciones que vienen determinadas en función del monómero constituyente, es decir, en función de su estructura química.

El polímero más sencillo que existe es el polietileno, que presenta una estructura química como la que se puede observar en la figura I.2.

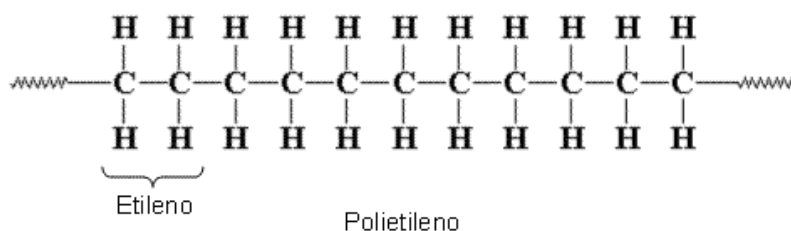


Figura I. 2. Estructura química del polietileno

Los polímeros se obtienen mediante un proceso de polimerización. Los principales métodos son la policondensación y la adición radical, alcanzando diferentes pesos moleculares en función del grado de polimerización. ( $M_x = n \cdot M_0$ , donde  $M_0$  es el peso de la unidad estructural, es decir, del monómero y  $n$  es el grado de polimerización, referente al número de unidades estructurales que forman la cadena).

Los materiales poliméricos pueden presentar otras arquitecturas moleculares diferentes a la lineal representada en la figura I.2. En las cadenas se pueden encontrar, por ejemplo, ramificaciones o entrecruzamientos entre ellas, como se muestra en la figura I.3.

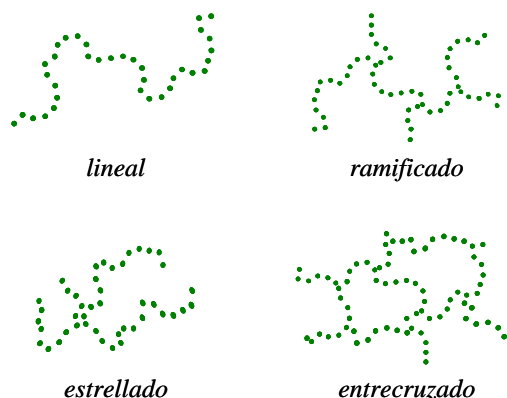


Figura I.3. Diferentes arquitecturas moleculares presentes en los polímeros

Por otro lado, si las cadenas están formadas por un solo tipo de monómeros nos encontramos ante un homopolímero, pero es posible que las cadenas estén formadas por dos tipos diferentes de monómeros (copolímero), tres (terpolímero) o incluso más. Las propiedades finales del material, en estos casos, estarán fuertemente influidas por la proporción de los distintos monómeros y por su distribución<sup>4,5</sup> La figura I.4 muestra las posibles estructuras moleculares que se pueden encontrar en los copolímeros.

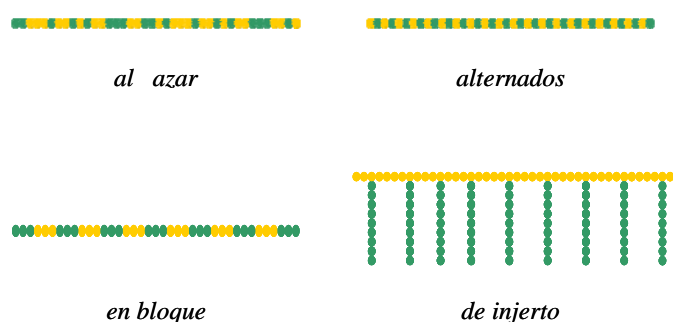


Figura I.4. Diferentes estructuras moleculares que se pueden conseguir variando las condiciones de polimerización

Una de las características diferenciadoras de los polímeros es su elevado peso molecular, si bien, no existe un peso molecular único, sino que suele encontrarse una distribución de pesos moleculares. Es decir, un polímero está formado por cadenas con diferente grado de polimerización, dando como resultado cadenas de distinta longitud.

Dicha distribución de pesos moleculares no suele ser simétrica y depende de las condiciones utilizadas durante el proceso de polimerización. El parámetro que se utiliza para medir la homogeneidad en la longitud de las cadenas es la polidispersidad, que se obtiene mediante la relación entre el peso molecular promedio, en peso y en número, a los que se llega mediante distintas técnicas de medida del peso molecular (viscosimetría o dispersión de luz son de las más utilizadas). Todo lo anterior se resume en la figura I.5., donde se representa la dispersión típica de un polímero frente a la de una sustancia con un peso molecular determinado.

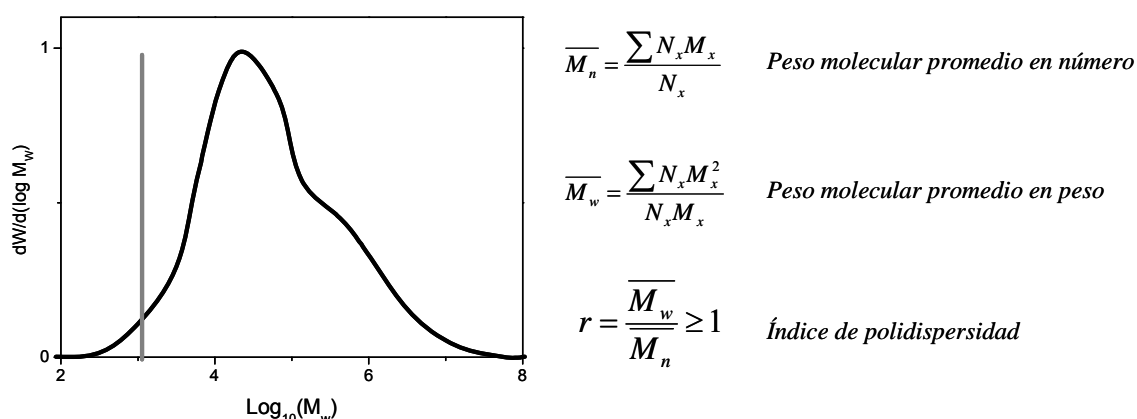


Figura I.5. Distribución de pesos moleculares de una molécula de peso molecular determinada (línea gris) frente a la que presenta un material polimérico y métodos de cálculo de los distintos pesos moleculares y polidispersidad.

Para poder entender las propiedades de estos materiales es necesario comprender la jerarquía estructural que poseen y que gobierna sus propiedades<sup>4</sup>. La figura I.6. muestra, de manera simplificada, de qué manera se organizan estas moléculas.

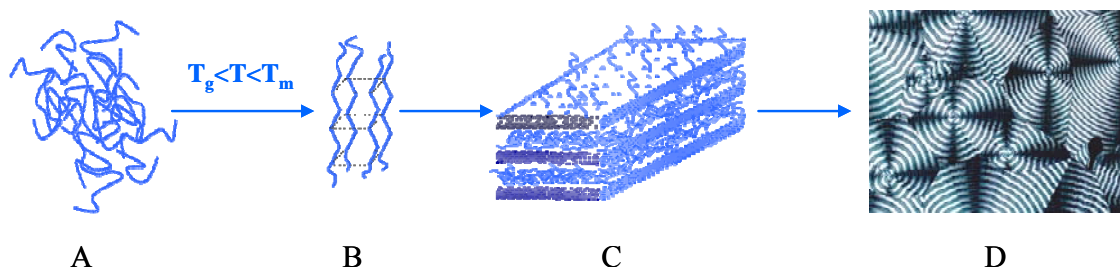


Figura I.6. Jerarquías estructurales presentes en los materiales poliméricos. (A) estructura desordenada, (B) orden en la escala de las décimas de nanómetro, (C) orden en la escala de los nanómetros y (D) orden en la escala de los micrometros.

Cuando el polímero se encuentra en un estado denominado de líquido viscoso, por encima de su temperatura de fusión ( $T_m$ ), las cadenas se mueven caóticamente sin que exista ningún tipo de orden estructural (A). Si bajamos la temperatura y la situamos entre su  $T_m$  y su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), en algunos casos es posible que las cadenas se ordenen espacialmente generando cristales con parámetros estructurales del orden de las décimas de nanómetros (B). La facilidad de un polímero para cristalizar depende de su estructura química y molecular. Es importante señalar que, debido a la longitud de estas moléculas, nunca se alcanza una cristalinidad del 100% como con los sólidos cristalinos de bajo peso molecular, sino que, según el modelo laminar bifásico más general<sup>6</sup>, las regiones cristalinas generadas se intercalan con regiones donde el material permanece amorfo y las cadenas desordenadas (C). Las dimensiones laterales de estos dominios, denominados paquetes de lamillas, pueden ser de entre unas decenas hasta unos centenares de nanómetros. Los paquetes de laminillas se organizan típicamente en estructuras de orden superior. La morfología esferulítica representada (D) es una de las más comunes que se puede encontrar en los polímeros a una escala estructural del orden de los micrómetros.

Dependiendo de las condiciones de cristalización empleadas, el grado de cristalinidad alcanzado por un material polimérico puede variar. La figura I.7. muestra la evolución del grado de cristalinidad en función del tiempo para una cristalización isoterma, como las que se realizan en este trabajo. Como se puede observar, existen tres regiones claramente diferenciadas en la curva, que presenta un perfil sigmoidal<sup>7</sup>.

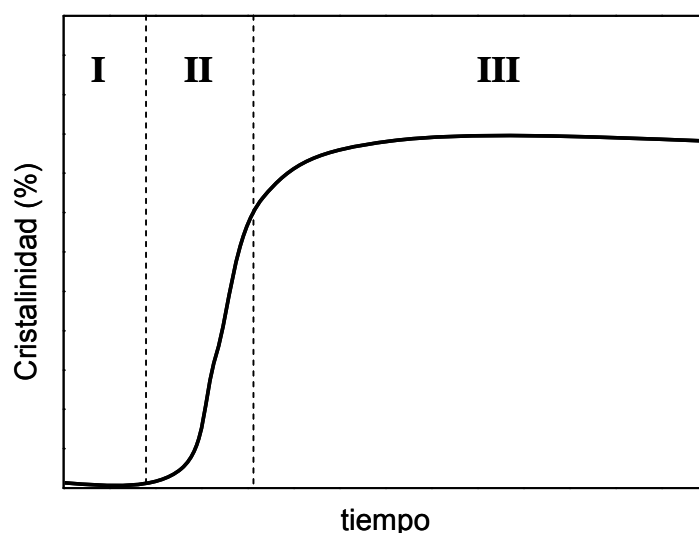


Figura I.7. Variación de la cristalinidad con el tiempo durante el proceso de cristalización en un material polimérico.

Inicialmente (I) existe un periodo de inducción, durante el que se generan los primeros núcleos cristalinos. A partir de este momento se entra en la región denominada “cristalización primaria” (II), donde se produce un aumento rápido de cristalinidad, de manera que las esferulitas crecen relleno el espacio hasta que entran en contacto unas con otras. A partir de este momento se produce una ralentización y tiene lugar la “cristalización secundaria” (III) en el interior de las esferulitas generadas.

Una de las propiedades más interesantes y que hace que los materiales poliméricos sean tan ampliamente usados es su variedad y versatilidad en cuanto a comportamiento mecánico se refiere. Sin embargo, la temperatura afecta de una forma crítica al comportamiento de los materiales poliméricos y es uno de los factores decisivos que limitan su uso.

La figura I.8. muestra la variación del volumen específico desde la temperatura de fusión hasta temperaturas por debajo de la de transición vítrea para un polímero semicristalino. Se pueden observar los distintos estados y transiciones generales propias de estos materiales <sup>4,8</sup>

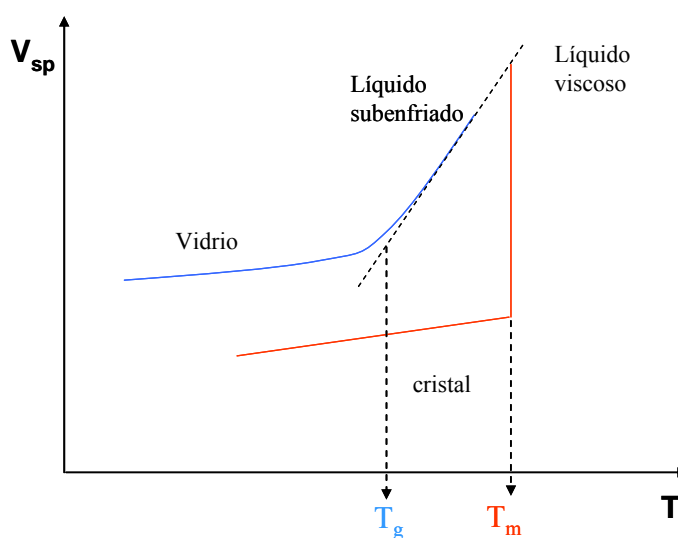


Figura I.8. Representación esquemática de la variación de volumen específico en función de la temperatura para un polímero cristalizable

Por encima de su  $T_m$  un polímero se comporta como un líquido viscoso. La viscosidad de los polímeros aumenta exponencialmente con el peso molecular. Al disminuir la temperatura y situarnos en la ventana de temperaturas, entre la  $T_m$  y la  $T_g$ , si la estructura química lo permite, las cadenas poliméricas pueden organizarse para dar

lugar a una estructura cristalina, con una disminución brusca del volumen específico. En algunos casos, las cadenas tienen una estructura tal que se impide un empaquetamiento efectivo de las mismas y la generación de una estructura cristalina, por ejemplo, por impedimentos estéricos derivados de la presencia de ramificaciones demasiado voluminosas. En este caso, el estado desordenado del polímero fundido se mantiene en esa ventana de temperaturas en lo que se denomina un líquido subenfriado, dando lugar, posteriormente, a un sólido polimérico amorfo, con una estructura desordenada. También es posible alcanzar la estructura amorfa en polímeros semicristalinos si la velocidad de enfriamiento es lo suficientemente elevada. Esto significa que, si bien la cristalización es un fenómeno termodinámicamente favorable, es la cinética la que gobierna el proceso.

Como se ha visto, existen dos temperaturas importantes para estos materiales: la de fusión y la de transición vítrea. La fusión de estos materiales es una transición de fase de primer orden, donde, como se puede observar en la figura, se produce un cambio brusco en las propiedades del material, del volumen específico en este caso. La transición vítrea es una transición de diferente naturaleza. Como se puede ver en la figura I.8., en esta temperatura aparece un cambio de pendiente en el volumen específico, mucho más suave que en la fusión, sin embargo, las propiedades del material sí que cambian drásticamente. A pesar de que se trata de una transición isofásica en la que la estructura por encima y por debajo de esta temperatura es similar, con las cadenas desordenadas, por debajo de la  $T_g$  se produce, en general, la transformación desde un material tenaz, flexible y deformable a un material vítreo, duro y frágil. La razón de esta transformación es que, una vez por debajo de la  $T_g$ , la movilidad de las moléculas se ve significativamente impedida; se puede decir que quedan congeladas. Aún por debajo de esta temperatura se puede apreciar una disminución del volumen, este proceso es lo que se denomina envejecimiento y es responsable de cambios en las propiedades mecánicas del material hasta bastante tiempo después de haber sido procesado.

Además de la temperatura, que no deja de ser un factor externo, hay ciertas características inherentes a estos materiales de las que dependen sus cualidades. Como se verá a continuación, el grado de cristalinidad o el nivel de entrecruzamiento determinan el comportamiento mecánico de estos materiales

El método más ampliamente utilizado para estudiar el comportamiento mecánico de un material (también empleado en este trabajo) es el ensayo de tracción<sup>1</sup>, consistente en someter a la muestra, que debe tener dimensiones y una forma determinada,

denominada probeta de ensayo, a un esfuerzo de deformación a velocidad constante a temperatura ambiente, o a una temperatura definida para las condiciones de uso del material. Durante el proceso se mide simultáneamente la tensión que soporta la probeta y la deformación que sufre. En la figura I.9. se ilustran los distintos tipos de comportamiento que caracterizan a este tipo de materiales, así como el estado responsable de dicho comportamientos.

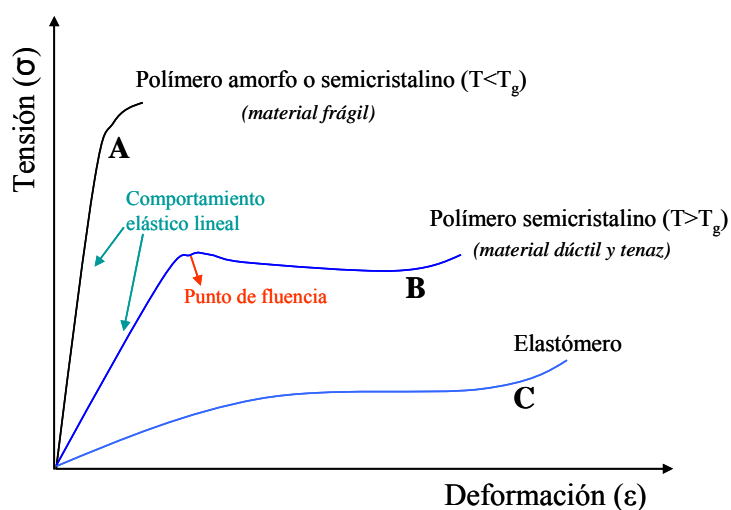


Figura I.9. Curvas esfuerzo-deformación características para distintos tipos de materiales poliméricos

La curva A es típica del comportamiento de un material duro y frágil, con alto módulo elástico, a una temperatura por debajo de su  $T_g$ . La curva B representa el comportamiento general de los polímeros semicristalinos por encima de su  $T_g$ . Su respuesta mecánica se puede definir como dúctil y tenaz (la tenacidad se puede definir como el área debajo de la curva). Finalmente se representa mediante la curva C el comportamiento elastomérico, aquel en que la probeta recupera su forma original una vez cesa la tensión ejercida sobre ella.

A temperatura ambiente, los materiales con altas temperaturas de transición vítrea presentan un comportamiento de sólido rígido (curva A). El material es capaz de soportar hasta un determinado valor de tensión sin que su deformación se haga importante. Una vez se alcanza un determinado valor de tensión, se produce la fractura frágil del material. Durante el proceso de deformación, el material va almacenando energía empleándola en estirar las cadenas poliméricas en la dirección paralela a la de la fuerza ejercida. Si cesa la fuerza, las cadenas pueden volver a su conformación más estable, de ovillo estadístico, devolviendo esa energía al medio. Si la tensión aumenta



demasiado se produce la rotura de las cadenas. La segunda curva (B) representa el comportamiento típico de un polímero semicristalino, trabajando a una temperatura situada entre su  $T_g$  y su  $T_m$ . En un primer momento, a bajas deformaciones, se reproduce el comportamiento elástico, es decir, es posible deformar reversiblemente el material. En este caso, si la tensión aumenta hasta llegar al denominado punto de fluencia, la energía almacenada en las cadenas se disipa mediante mecanismos de traslación, es decir, las cadenas fluyen unas sobre otras y la deformación macroscópica observada se hace irreversible. Estaríamos en la región de deformación plástica. El momento en que se llega al punto de fluencia, generalmente coincide con la aparición de un estrechamiento de la probeta y la consiguiente disminución de la sección transversal. Esto se traduce en que, a partir de ese momento, la tensión real que existe en esa zona del material es muy superior a la mostrada en la gráfica. Sin embargo, generalmente no se mide la tensión real, que tiene en cuenta esa variación de área, sino que, de cara a los cálculos, se considera sólo el área transversal inicial y se mide la denominada tensión nominal.

De forma general, los polímeros se comportan como materiales aislantes, sin embargo, también existen polímeros conductores. Sus descubridores (A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid y H. Shirakawa) fueron galardonados con el premio Nobel de Química en el año 2000. Los principales conductores orgánicos son los poliacetilenos, los polipirroles, los politiofenos y las polianilinas. Estos materiales combinan las ventajas de los polímeros (fácil procesabilidad, flexibilidad, baja densidad...) con niveles de conductividad semejantes al que presentan los metales, de ahí que también se denominen metales sintéticos<sup>9</sup>. Sus propiedades han permitido un gran número de aplicaciones: fabricación de diodos emisores de luz (LEDs)<sup>10</sup>, células solares<sup>11</sup>, que presentan de estos materiales, también denominados metales sintéticos, existencia de este tipo de materiales ha permitido la aparición de, por ejemplo, pantallas planas o recubrimientos antiestáticos y, hoy en día, se estudia su aplicación para la creación de circuitos a nivel molecular. Existe, sin embargo, otra aproximación para alcanzar la conductividad en materiales poliméricos: los materiales compuestos<sup>12, 13</sup>. En este caso, el material de refuerzo es el que proporciona las propiedades conductoras al compuesto final, sin que la matriz pierda las ventajas que le proporcionan sus propiedades.

Actualmente existe un gran interés relacionado con el empleo de materiales poliméricos como recubrimiento<sup>14,15,16</sup>. Estas películas se pueden emplear como capas aislantes, protectoras o como superficies lubricantes, barreras, membranas o implantes

médicos, por poner algunos ejemplos. Por ello es interesante conocer el comportamiento, relacionado con la homogeneidad y estabilidad de estos materiales cuando se depositan en forma de capas muy delgadas como las que se estudiarán en este trabajo. Además, en este trabajo se estudiarán las variaciones que se pueden producir en la estructura de estos materiales cuando se produce su cristalización en las condiciones de confinamiento que existen como consecuencia de su depósito en forma de capas muy delgadas.

## I.2 .Nanotubos de Carbono

El material de refuerzo empleado en este trabajo es, posiblemente, uno de los materiales que más interés ha despertado en los últimos tiempos<sup>3,17</sup>. En 1985, Smalley et al. descubrieron, accidentalmente, una nueva forma alotrópica del carbono: los fullerenos<sup>18</sup>. El primero en ser descubierto consistía en una molécula esférica formada por 60 átomos de carbono enlazados covalentemente formando pentágonos (12) y hexágonos (20). Algún tiempo después de este descubrimiento, el mismo Smalley postuló la existencia de fullerenos tubulares. Pues bien, tan solo un año mas tarde, S. Iijima<sup>19</sup> obtuvo la prueba de su existencia mediante una imagen de TEM (figura I.10.) mostrando nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) (del inglés “*Multi Wall Carbon Nanotubes*”). Dos años más tarde fueron encontrados nanotubos de carbono de pared única (SWCNT) (del inglés “*Single Wall Carbon Nanotubes*”).

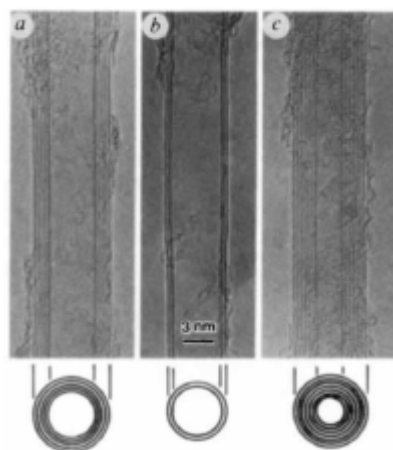


Figura I.10. Imagen de TEM de nanotubos de carbono de pared múltiple encontrados por S.Iijima en 1991.

Las posibilidades y aplicaciones que tienen estas moléculas son muy amplias<sup>17,20</sup>. Son materiales con excepcionales propiedades térmicas, electrónicas y mecánicas<sup>21, 22</sup>. Sus características únicas se aprovechan en diversos campos de investigación: transistores de efecto campo, almacén de memoria, sensores, puntas para Microscopía de Fuerza Atómica, pilas de combustible, almacenamiento de gases, tratamientos biológicos, marcadores fluorescentes, catalizadores y, como no, refuerzo mecánico<sup>17,20</sup>.

Se puede decir que la estructura de los nanotubos de carbono es el resultado de enrollar una lámina de grafito, denominada grafeno, en la que los átomos de carbono mantienen una hibridación de tipo  $sp^2$ <sup>19</sup>. La relación de aspecto de estas moléculas es del orden de  $10^3$ - $10^4$ , con diámetros que pueden ir desde algo menos de 1 nm, en el caso de los SWCNT, hasta decenas de nanómetros para los MWCNT. Las longitudes suelen alcanzar varias micras aunque se han llegado a conseguir moléculas de varios centímetros de longitud<sup>23</sup>.

La forma en la que esta lámina de grafito se enrolla es muy importante ya que la quiralidad de las estructuras generadas determina las propiedades del nanotubo. Es responsable, por ejemplo, del comportamiento electrónico de los nanotubos<sup>24</sup> pudiéndose comportar como metales o semiconductores. La figura I.11. muestra las distintas disposiciones posibles que se generan durante el crecimiento.

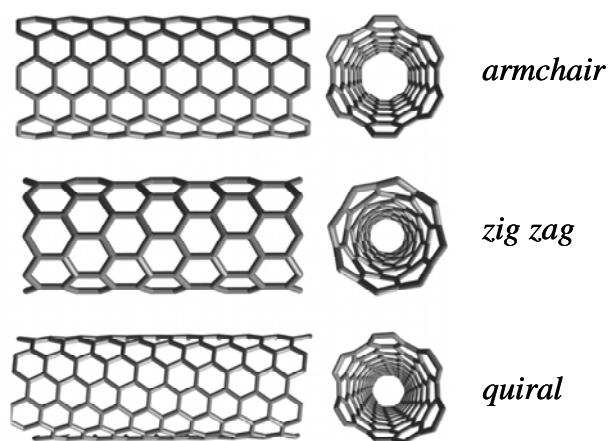


Figura I.11. Estructuras quirales de los nanotubos de carbono<sup>18</sup>

Existen diversos métodos de preparación de nanotubos de carbono. Son procesos que buscan aumentar la pureza del producto para evitar la fase posterior de purificación

así como el abaratamiento en los costes de producción. Los principales métodos de obtención de nanotubos de carbono son la ablación láser, la deposición química de vapor, descarga eléctrica<sup>20</sup> o el crecimiento catalizado a partir de gas de CO, HiPco (del inglés “*High-pressure carbon monoxide synthesis*”)<sup>25</sup>. Mediante esta última técnica se pueden obtener SWCNT de gran calidad, con un bajo nivel de impurezas y una distribución de diámetros bastante estrecha.

Estos métodos de preparación y las intensas fuerzas de Van der Waals que aparecen entre nanotubos impiden su obtención en forma de partículas aisladas, en cambio, se forman paquetes de nanotubos<sup>26</sup>. Dentro de estos agregados, los nanotubos se autoensamblan en una red hexagonal<sup>27,28</sup> (figura I.12.) que se mantiene por las fuertes interacciones que existen entre ellos.

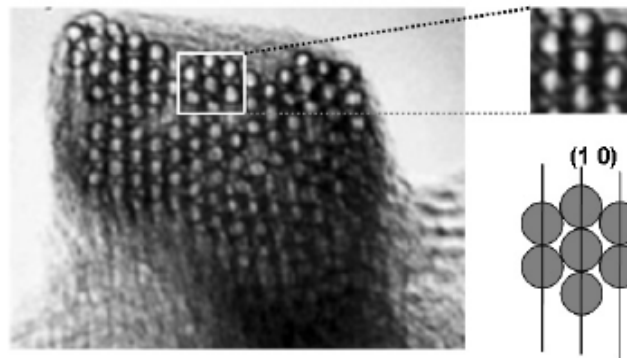


Figura I.12. Imagen de TEM de un manojo de nanotubos mostrando a la derecha el empaquetamiento hexagonal

Estos manojos, a su vez, pueden unirse para formar agregados micrométricos (figura I.13.), en una morfología que, como se demostrará posteriormente, puede considerarse fractal

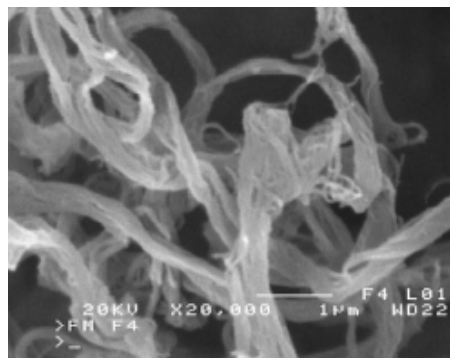


Figura I.13. Imagen de microscopia electrónica mostrando un agregado de SWCNT obtenido mediante el método HipCO.

Las propiedades mecánicas de estas estructuras resultan muy atractivas de cara al diseño de nuevos materiales. La resistencia mecánica de los nanotubos de carbono se basa en las propiedades de uno de los enlaces más fuertes que existe en la naturaleza y es responsables de que el valor teórico del módulo elástico de los nanotubos de carbono sea de los más altos conocidos en la naturaleza, con valores de hasta 1.2 TPa<sup>29</sup>, mientras que su resistencia a la tracción es similar a la del acero con una densidad varias veces menor. Esta resistencia, su dureza y flexibilidad los convierte en materiales perfectos para ser usados como aditivo de refuerzo en todo tipo de matrices, no sólo poliméricas

Sin embargo, la tendencia de los nanotubos de carbono a formar agregados se opone a facilitar la transmisión de sus propiedades mecánicas a la matriz de que forma parte<sup>22</sup>. Esta es la razón de que continuamente se desarrollen métodos para mejorar la dispersión de los nanotubos<sup>3,20</sup>. Con este fin se vienen empleando técnicas tanto físicas como químicas, que incluyen el uso de dispersión mecánica o mediante ultrasonidos y técnicas de funcionalización de los nanotubos. En cuanto a la dispersión en matrices poliméricas, el método de polimerización in situ en presencia de la fase de refuerzo ha demostrado ser bastante efectivo. En esta tesis, se compararán las propiedades de materiales nanocompuestos así obtenidos con las de otros preparados mediante un método de mezcla directa en fundido.

La elevada conductividad de los nanotubos de carbono los convierte en un material de refuerzo ideal para transformar las propiedades dieléctricas de las matrices estudiadas, permitiendo obtener materiales conductores.

### **I.3. Objetivos y estrategia: Interrelación entre estructura y propiedades.**

El objetivo principal de este trabajo es profundizar en la comprensión de la influencia que la estructura de un material polimérico tiene sobre sus propiedades. Los polímeros, como se ha explicado, mantienen una estructura jerarquizada que abarca diferentes escalas. Son materiales capaces de nanoestructurarse de manera espontánea. Poder ejercer un control sobre esta nanoestructura implicará poder controlar las propiedades finales de los mismos y proporcionales mayor funcionalidad.

En esta tesis se aborda este objetivo con la estrategia que se describe a continuación:

- Preparación de materiales nanocompuestos basados en nanotubos de carbono con objeto de dotar a las matrices estudiadas de nuevas propiedades mecánicas y eléctricas.
- Investigación de la influencia del procesado en la estructura del material nanocompuesto polimérico. En este sentido, se han realizado experimentos de cristalización en condiciones controladas que, mediante el empleo de radiación sincrotrón, se han investigado en tiempo real.
- Control de la nanoestructura combinando las condiciones de procesado y los efectos que tiene la presencia de nanoaditivo tanto en las cinéticas de cristalización como en la morfología de los nanocompuestos.
- Investigación de la cristalización en las condiciones de confinamiento en películas muy delgadas con espesores del orden de pocas decenas de nanómetros.

- 
- <sup>1</sup> J.A. de Saja, M.A. Rodríguez, M.L. Rodríguez. (2005). “*Materiales: estructura, propiedades y aplicaciones*”. Thomson Editores. Madrid.
- <sup>2</sup> L. Garrido, L. Ibarra, C. Marco. (2004). “*Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos*” V-II. Ed. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros. Madrid.
- <sup>3</sup> R.A. Vaia, y H.D. Wagner (2004). “*Framework for nanocomposites*”. Materials Today, 7. 32-37
- <sup>4</sup> G. Strobl (2007). “*The Physics of Polymers*”. Ed. Springer. Berlin
- <sup>5</sup> M. Lazzari, G. Liu, S. Lecommandoux (2006). “*Block copolymers in Nanoscience*”. Ed. Wiley-VCH. Weinheim.
- <sup>6</sup> G. R. Strobl, M. J. Schneider, I. G. Voigt-Martin (1981). “*Model of partial crystallization and melting derived from small-angle X-ray scattering and electron microscopic studies on low-density polyethylene*” Journal of Polymer Science B, 18 (6). 1361-1381
- <sup>7</sup> B. M. Wunderlich, (1973) . “*Macromolecular Physics Vol. I*”. Academic Press, New York.
- <sup>8</sup> M.D. Ediger, C.A. Angell, S.R. Nagel. (1996). “*Supercooled Liquids and Glasses*”. J. Phys. Chem. 100. 13200–13212
- <sup>9</sup> MacDiarmid A. G. (2001). “*Synthetic Metals: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture)*”. Angew. Chem. Int. Ed., 40. 2581-2590
- <sup>10</sup> Gustafsson G, Cao Y, Treacy G.M., Klaveter F., Colaneri N. y Heeger A.J. (1992). “*Flexible Light-Emitting-Diodes made from soluble conducting polymers*”. Nature, 357. 477-479.
- <sup>11</sup> Brabec C.J., Sariciftci N.S. y Hummelen J.C. (2001). “*Plastic solar cells*” Advanced Functional Materials, 11 (1). 15-26
- <sup>12</sup> Tchoudakov R, Breuer., Narkis M. y Siegmann A. (1996). “*Conductive Polymer Blends With Low Carbon Black Loading: Polypropylene/Polyamide*”. Polymer Eng. And Sci., 36 (10)
- <sup>13</sup> Andrews R., Jacques D., Minot M. y Rantell T. (2002). “*Fabrication of Carbon Multiwall-Nanotube/ Polymer Composites by Shear Mixing*”. Macromol. Mater. Eng., 287. 395–403
- <sup>14</sup> G. Reiter (1992) “*Dewetting of thin polymer films*” Physical Review Letters 68 (1)
- <sup>15</sup> R. Xie, A. Karim., J. F. Douglas, C. C. Han and R. A. Weiss. (1998). “*Spinodal Dewetting of Thin Polymer Films*” Physical Review Letters 81 (6)
- <sup>16</sup> Karin Jacobs and Stephan Herminghaus. (1998). “*Thin Liquid Polymer Films Rupture via Defects*” Langmuir, 14, 965-969
- <sup>17</sup> M. Terrones (2003). “*Science and technology of the twenty-first century: Synthesis, properties and applications of carbon nanotubes*” Anu. Rev. Mater. Res. 33. 419-501.
- <sup>18</sup> H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C.O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley (1985). “*C60: Buckminsterfullerene*” Nature 318. 162-163.
- <sup>19</sup> S. Iijima (1991). “*Helical microtubules of graphitic carbon*”. Nature 354. 56-58
- <sup>20</sup> M.J. O’Connell (2006). “*Carbon Nanotubes. Properties and Applications*”. Ed. Taylor and Francis. Boca Ratón, Florida.
- <sup>21</sup> M.M.J. Treacy, T.W. Ebbesen, J.M. Gibson (1996). “*Exceptionally high Young’s modulus observed for individual carbon nanotubes*”. Nature 381, 678-680

- 
- <sup>22</sup> Michael J. O'Connell, Peter Boul, Lars M. Ericson, Chad Huffman, Yuhuang Wang, Erik Haroz, Cynthia Kuper, Jim Tour, Kevin D. Ausman, Richard E. Smalley (2001). "*Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping*". Chemical Physics Letters 342. 265-271
- <sup>23</sup> L. X. Zheng, M. J. O'Connell, S. K. Doorn, X. Z. Liao, Y. H. Zhao, E. A. Akhadov, M. A. Hoffbauer, B. J. Roop, Q. X. Jia, R. C. Dye, D. E. Peterson, S. M. Huang, J. Liu & Y. T. Zhu (2004). "*Ultralong single-wall carbon nanotubes*". Nature Materials 3. 673-676
- <sup>24</sup> N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama (1992) "*New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules*". Physical Review Letters 68.1579-1581.
- <sup>25</sup> P.I Nikolaev, J. M. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley (1999). "*Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide*" Chemical Physics Letters 313. 91-97
- <sup>26</sup> S. Iijima y T. Hichihasi (1993). "*Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*" Nature 363. 603-605
- <sup>27</sup> Thess A, Lee R., Nikolaev P., Dai H., Petit P., Robert J., C. Xu, Lee Y. H., Kim S. G., Rinzler A. G., Colbert D. T., Scuseria G. E., Tománek D., Fischer J. E. y Smalley R. E. (1996). "*Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes*". Science, 273. 483-487
- <sup>28</sup> <http://smalley.rice.edu/>
- <sup>29</sup> J.P. Salvetat, G. Andrew, D. Briggs, J. M. Bonard, Revathi R. Bacsá, A.j J. Kulik, T. Stöckli, N. A. Burnham and László Forró (1999). "*Elastic and Shear Moduli of Single-Walled Carbon Nanotube Ropes*". Physical Review Letters 82. 944-947



## **CAPÍTULO II**

### **PARTE EXPERIMENTAL**

En este capítulo se describirán las técnicas instrumentales empleadas durante la realización de esta tesis. Además, se presentarán los diferentes materiales estudiados y sus métodos de obtención para, finalmente, explicar la preparación de los distintos tipos de muestras empleadas para el estudio de su estructura y propiedades.

#### **II.1. Técnicas Instrumentales**

##### **II.1.1. Difracción de rayos X**

###### **II.1.1.a. Introducción**

Desde su descubrimiento (Röntgen, 1895), los rayos X han sido una herramienta indispensable para el estudio y comprensión de la estructura de la materia y, así, de sus propiedades, aplicada tanto a sólidos cristalinos, mostrando las posiciones de los átomos en la red cristalina, como a moléculas orgánicas, desentrañando la estructura de ADN y proteínas o, en el caso de esta tesis, a polímeros semicristalinos<sup>1,2</sup>

Los rayos X son radiación electromagnética cuya longitud de onda se sitúa entre los 0.1 y 100 Å. Ya en 1912, Laue sugirió que las estructuras cristalinas podían actuar como redes de difracción para este tipo de radiación, gracias a que las distancias interatómicas son del mismo orden de magnitud que su longitud de onda. Considerando los cristales como elementos con capacidad para difractar los rayos X, W.H. Bragg derivó la ley que lleva su nombre (figura II.1.):

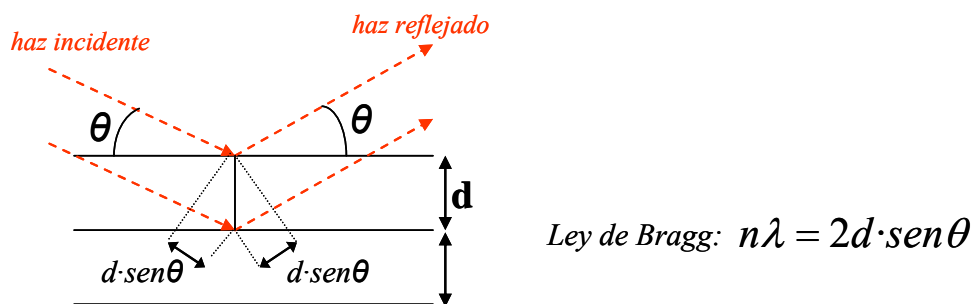


Figura II.1. Representación esquemática de la Ley de Bragg. Los átomos de la red cristalina se ordenan dando lugar a planos cristalográficos responsables del fenómeno de difracción.

En un sólido cristalino los átomos se encuentran ordenados definiendo los denominados planos cristalográficos, caracterizados por sus índices de Miller (hkl).

Cuando una radiación de longitud de onda  $\lambda$  e intensidad  $I_0$  incide sobre un material, dicha radiación puede ser dispersada de forma elástica con un ángulo  $2\theta$  (figura II.2.), esto es, sin variación en su longitud de onda; o puede ser dispersada de forma inelástica. En este último caso sí existe una variación en la energía de la radiación. La energía de una radiación electromagnética se relaciona con su frecuencia o longitud de onda según:  $E = h\nu = hc\lambda^{-1}$ , donde E es la energía,  $\nu$  es la frecuencia y  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación, h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz.

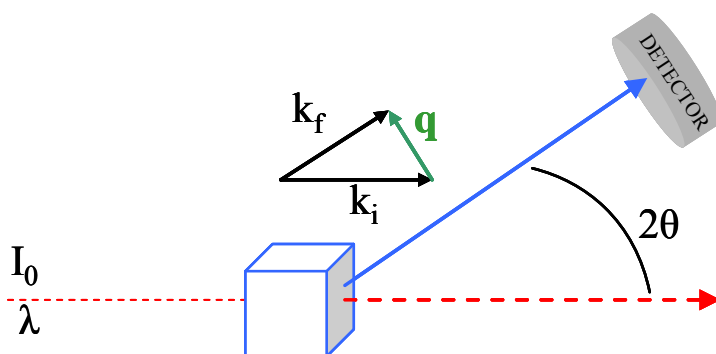


Figura II.2. Representación de un experimento de dispersión de rayos X.

La intensidad de la radiación dispersada por la muestra puede ser recogida en un detector. Si bien la dispersión incoherente contribuye, junto a otros factores, a la aparición de un fondo continuo de radiación, la radiación coherente, producida como consecuencia de una interferencia constructiva de la radiación dispersada, derivada de la existencia de estructuras periódicamente ordenadas en el espacio, dará lugar a la

aparición de una serie de máximos de intensidad difractada, o reflexiones de Bragg, como se explica a continuación.

Se puede definir el vector de dispersión  $\vec{q}$  como:

$$\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i \quad \text{Ecuación II.1.}$$

donde  $\vec{k}_i$  y  $\vec{k}_f$  son los vectores de onda de la radiación incidente y dispersada, respectivamente (figura II.2.). Como se ha dicho anteriormente, cuando la radiación es dispersada elásticamente no existe variación en su energía y, por tanto, el valor de esos vectores permanece constante<sup>1,3</sup>:

$$|k_i| \approx |k_f| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \text{Ecuación II.2.}$$

El vector de dispersión  $\vec{q}$  está relacionado con el ángulo de dispersión  $2\theta$  según:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad \text{Ecuación II.3.}$$

o, teniendo en cuenta la ley de Bragg, con las distancias de correlación entre planos cristalinos según:

$$q = \frac{2\pi}{d_{h,k,l}} \quad \text{Ecuación II.4.}$$

La condición imprescindible para que se de la interferencia constructiva responsable de la aparición de las reflexiones de Bragg es que el vector de dispersión  $\vec{q}$  coincida con algún vector del espacio recíproco  $\vec{g}^*$ , según:

$$\vec{q} = u \cdot \vec{a}^* + v \cdot \vec{b}^* + w \cdot \vec{c}^* = \vec{g}^*_{h,k,l} \quad \text{Ecuación II.5.}$$

Cuando las familias de planos satisfacen la condición de Laue o de interferencia constructiva, dispersan la radiación coherentemente a un ángulo que será inversamente proporcional a la distancia interplanar y directamente proporcional a la longitud de onda de radiación. Es decir, para una longitud de onda dada, los motivos regularmente ordenados que se encuentren a distancias más grandes difractarán a ángulos más pequeños que los que se encuentren a distancias más cortas. Variando las condiciones experimentales (distancia entre muestra y detector) se puede acceder a distintos ángulos, o, lo que es lo mismo, a información sobre la estructura a distintas longitudes de escala. Si la radiación incide sobre un monocristal, el resultado que se observará en el detector serán puntos o “spots” relacionados con esas familias de planos responsables de la

difracción<sup>4</sup>. Cuando el estudio se realiza sobre una muestra policristalina, donde los cristales pueden estar orientados en cualquier dirección espacial, esos “spots” se transformarán en anillos de difracción.

### II.1.1.b. Aplicación de la difracción de rayos X al estudio de materiales poliméricos

Como se ha mencionado anteriormente, los polímeros presentan una marcada jerarquía estructural. La figura II.3. sirve para resumir la información que se puede obtener de los experimentos de dispersión de rayos X dependiendo de las condiciones experimentales.

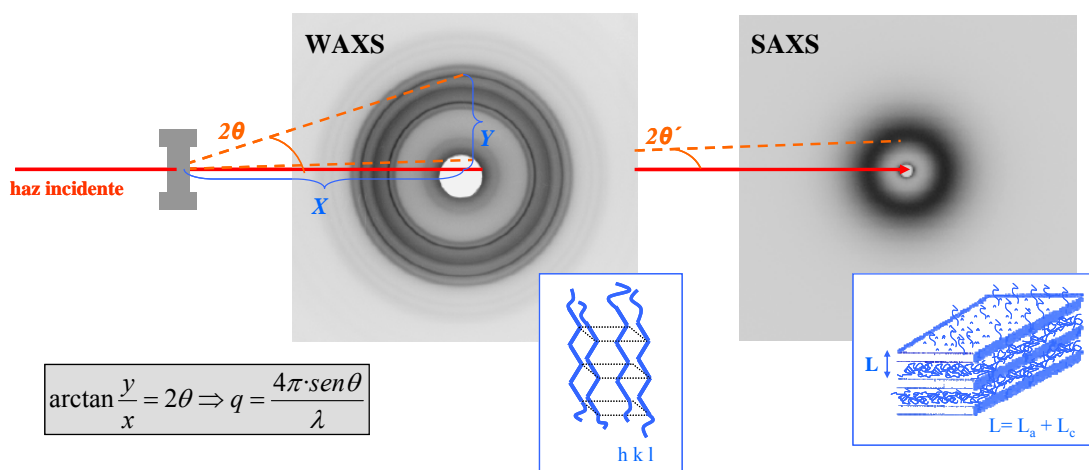


Figura II.3. Esquema de la información estructural obtenida en un experimento de dispersión de rayos x a ángulos altos (WAXS) y bajos (SAXS).

Si se dispone de un detector que recoja radiación dispersada a ángulos grandes ( $2\theta > 1^\circ$ ) se obtendrá información sobre la estructura interna de los dominios cristalinos del material, en este caso estaríamos trabajando condiciones de dispersión a ángulos grandes o altos (WAXS, del inglés “Wide Angle X-ray Scattering”). Si se coloca un detector más alejado de la muestra es posible recoger la radiación dispersada a ángulos pequeños ( $2\theta < 0.3^\circ$ ) y, así, obtendríamos información sobre distancias de correlación mayores. En este caso estaríamos trabajando en condiciones de dispersión a ángulos pequeños o bajos (SAXS, del inglés “Small Angle X-ray Scattering”).

En el caso de los polímeros, la información recogida con medidas de SAXS permite conocer un parámetro característico de estos materiales denominado largo espaciado ( $L$ ), esquematizado en la figura II.3., que, como ya se ha explicado, hace

referencia a la distancia promedio que separa los dominios cristalinos embebidos en la fase amorfa.

### II.1.1.c. Luz sincrotrón

La evolución en el uso de rayos X no se ha limitado al estudio de un número cada vez mayor de materiales, sino que las fuentes de radiación han ido evolucionando desde los primeros generadores de rayos X, desarrollados a principios del siglo XX, hasta las actuales fuentes de radiación sincrotrón<sup>1,5,6</sup>, desarrolladas a partir de su segunda mitad.

Un sincrotrón es una gran instalación basada en un acelerador circular por dónde circulan partículas cargadas, generalmente electrones, a velocidades relativistas. Se consigue, así, producir una luz con unas condiciones extraordinarias.

En un sincrotrón, esquematizado en la figura II.4., los electrones son inicialmente acelerados mediante un acelerador lineal (LINAC). Posteriormente son inyectados en el sincrotrón propiamente dicho, donde alcanzan energías del orden de los GeV y, finalmente, se introducen en un anillo de almacenamiento por cuyo interior circulan en condiciones de alto vacío ( $10^{-10}$  mbar). Las pérdidas de energía por radiación se van compensando con el paso de los electrones por cavidades de radiofrecuencia donde son “re-acelerados”<sup>5,6</sup>. Cuando la trayectoria de esos electrones se curva bajo los efectos de intensos campos magnéticos emiten radiación electromagnética, dando lugar a la luz sincrotrón.

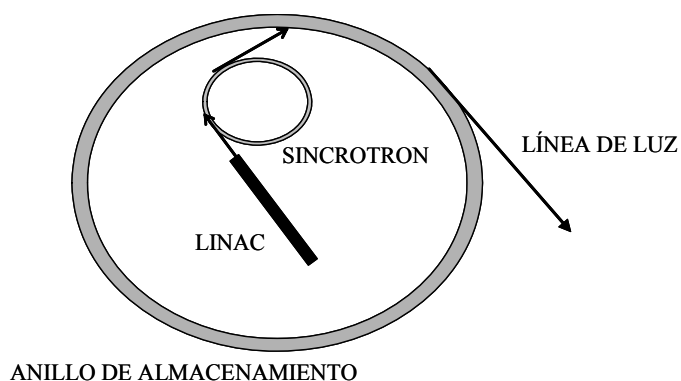


Figura II.4. Esquema de un sincrotrón

Las líneas experimentales, o *beamlines* (figura II.6.), donde se lleva a cabo la investigación, se encuentran situadas tangencialmente al anillo de y cuentan con sistemas ópticos que permiten colimar, focalizar y seleccionar la longitud de onda de la luz que se empleará en ellas.

Como se ha dicho anteriormente, hay una serie de razones que hacen de la luz sincrotrón una radiación extraordinaria. Por un lado presenta un amplio y continuo rango espectral que cubre desde el infrarrojo hasta los rayos X de alta energía (figura II.5.).

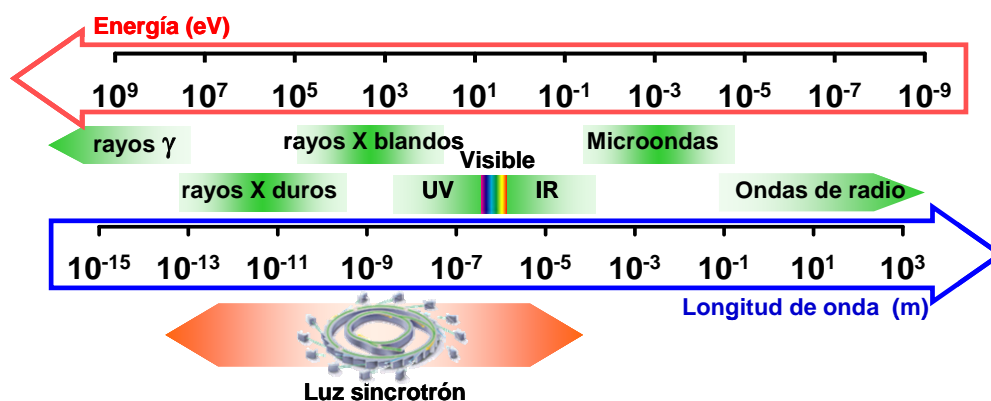


Figura II.5. Energía y longitudes de onda de la radiación electromagnética. En la parte inferior de la figura se señala el rango cubierto por la luz sincrotrón<sup>6</sup>.

Además de esta variedad de energías disponibles, la luz sincrotrón tiene otras características que la convierten en una herramienta fundamental en el estudio de la materia<sup>5,6</sup>. Entre estas características las más destacables son:

- *Alta intensidad*: Varios órdenes de magnitud superior a la de las fuentes convencionales, permitiendo la observación de procesos dinámicos en tiempo real, mejorando notablemente la relación señal-ruido
- *Polarización*: la luz sincrotrón se encuentra polarizada linealmente en el plano de la órbita lo que permite obtener información de las propiedades de un material cuando éstas son anisotrópicas, simplemente variando el ángulo de incidencia
- *Baja divergencia*: Permite aumentar la resolución en energía del haz empleado y realizar, por tanto, experimentos de espectroscopia con una gran precisión

- *Estructura temporal:* El haz de electrones que circula por el anillo no es continuo, sino que está formado por paquetes separados una cierta distancia. Esto hace que la luz emitida tampoco sea continua, por lo que se obtienen pulsos con una duración de picosegundos y un periodo, regulable, de nanosegundos, lo que permite estudiar procesos de excitación-desexcitación muy rápidos.

La figura II.6. muestra un esquema de una línea experimental de sincrotrón con sus principales componentes.

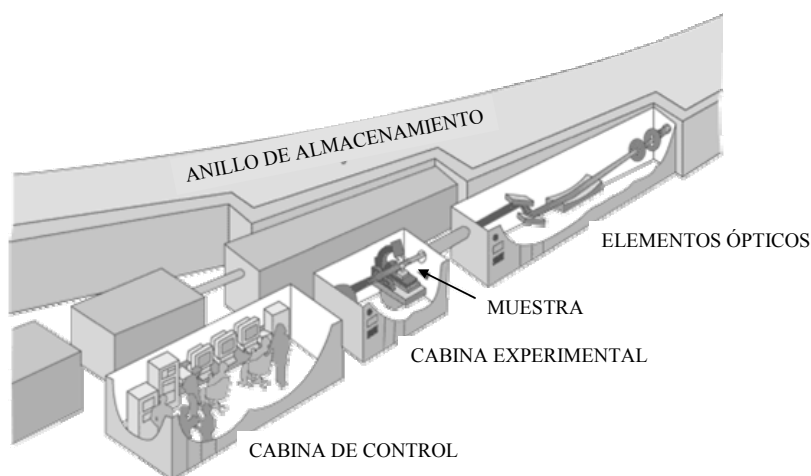


Figura II.6. Esquema de una línea de luz sincrotrón

Durante la realización de esta tesis doctoral se requirió el uso de radiación sincrotrón y, para ello, se realizaron experimentos en las siguientes líneas de luz:

- X27C del BNL (Brookhaven National Laboratory. New York, EEUU) ,
- ID2, BM16 e ID13 del ESRF (European Synchrotron Radiation Facility. Grenoble, Francia)
- A2 y BW4, del Hasylab (Hamburgerisches Synchrotronstrahlungslabor. Hamburgo, Alemania)

### II.1.2. Microscopia de Fuerza Atómica

En 1982 dos investigadores de la compañía IBM, H. Binning y G. Röhrer, dieron el primer paso para hacer realidad el contenido del famoso discurso de R. Feynman (Premio Nóbel 1965) *“There’s plenty of room at the bottom”*<sup>7</sup>:

*“What I want to talk about is the problem of manipulating and controlling things on a small scale. (...) Why cannot we write the entire 24 volumes of the Encyclopaedia Britannica on the head of a pin?”*

Pues bien, en 1986, los dos investigadores anteriormente mencionados fueron galardonados con el Premio Nóbel de Física por la invención del Microscopio de Efecto Túnel<sup>8</sup>, la herramienta a la que se había referido Feynman durante su discurso casi 30 años antes.

Basándose en el efecto cuántico del que se derivó el nombre de este microscopio, se consiguió alcanzar, por primera vez, la resolución atómica<sup>9</sup> y, gracias al desarrollo de esta técnica, manipular los átomos de forma individual.

El funcionamiento de este microscopio descrito de forma básica es como sigue:

Aprovechando la corriente electrónica generada por efecto túnel entre una punta metálica y un sustrato conductor es posible obtener una imagen de la superficie. Para ello se aplica una diferencia de potencial entre la sonda (punta) y el sustrato, manteniendo una distancia constante entre ambos de unas pocas décimas de nanometro. El valor de la intensidad de esa corriente electrónica depende directamente de la distancia entre punta y sustrato. Cuando se realiza un barrido sobre la superficie, ese valor de intensidad sufre variaciones debido a variaciones en la topografía de la muestra por lo que, manteniendo una distancia constante mediante correcciones de la altura de la punta durante el proceso, de forma que la intensidad de corriente no varíe, es posible obtener una imagen de la superficie.

Sin embargo esta técnica se encontraba limitada al estudio de materiales conductores. Fue algunos años después cuando apareció la Microscopia de Fuerza Atómica, gracias a una colaboración entre G. Binning y la Universidad de Standford<sup>10</sup>. Esta nueva técnica utilizaba el mismo principio pero se basaba en una interacción universal entre los materiales: las fuerzas de Van der Waals generadas entre las nubes electrónicas de los átomos; atractivas cuando la punta se encuentra “alejada” del



sustrato pero tremendamente repulsivas cuando se acerca. De este modo se superó la principal limitación que presentaba el microscopio de efecto túnel haciendo accesible el estudio a cualquier tipo de material.

Posteriormente, durante la explicación del modo de operación que se ha empleado para la realización de medidas durante esta tesis se detallará el mecanismo de funcionamiento de este microscopio. Los componentes principales que lo forman son los siguientes:

#### 1. El escáner:

El escáner del microscopio de AFM está fabricado de un material piezoeléctrico. Este tipo de materiales tienen la capacidad de variar el volumen de su celda unidad cuando son sometidos a una diferencia de potencial, es decir, cuando se aplica a un cristal piezoeléctrico un campo eléctrico externo, los iones de cada celda son desplazados por las fuerzas electrostáticas, produciendo una deformación mecánica. Como se puede ver en la figura II.9., el escáner se divide en diferentes partes para poder obtener, por un lado, un desplazamiento en el plano XY, lo que permite realizar el barrido sobre la superficie estudiada y, por otro, un desplazamiento en Z, lo que permite obtener una imagen de la superficie después de transformar el valor del voltaje aplicado durante el barrido para deformar ese piezoeléctrico y mantener, así, una distancia constante entre la punta y el sustrato.

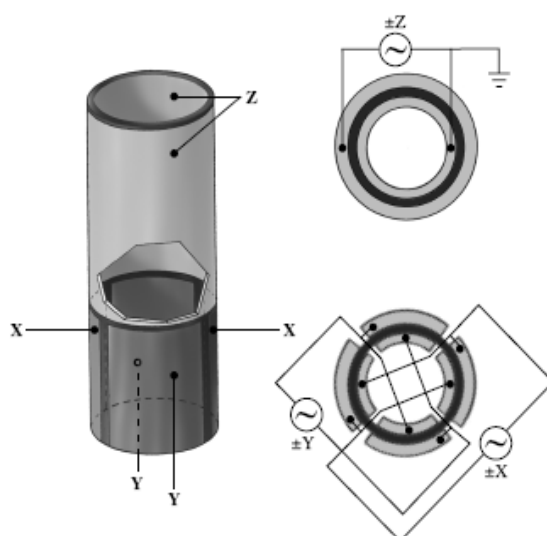


Figura II.9. Escáner del AFM mostrando la disposición de los piezoeléctricos.

## 2. La sonda.

Las sondas, responsables de la interacción con la muestra estudiada, están formadas por dos elementos: la punta y la palanca sobre la que se encuentra ésta (figura II.10.).

Si bien la punta es la responsable directa de la interacción con el sustrato, las palancas no son menos importantes. Como se puede ver en la figura II.10., tienen una geometría determinada. Estas palancas se comportan como muelles, con una frecuencia de vibración y una constante elástica características. El material del que se fabrican, la forma y el tamaño de las palancas son responsables de sus propiedades. Las frecuencias de vibración típicas son del orden de 100-400 KHz, valor necesario para evitar interferencias con las frecuencias de vibración características de los edificios ( $\approx 100$  Hz)<sup>8</sup>, mientras que las constantes elásticas se sitúan alrededor de  $0.1 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ . Un valor tan bajo es necesario para evitar ejercer grandes fuerzas sobre la muestra e impedir, así, su deformación.

Dependiendo del modo en que se realice la medida, como se explicará posteriormente, es necesario que esas palancas sean más o menos flexibles. Para ello se fabrican de SiN, cuando se requiere dotarlas de gran flexibilidad (*modo contacto*) o sólo de Si, cuando se necesita que sean más duras y rígidas (*modo de no contacto* y de *contacto intermitente*).

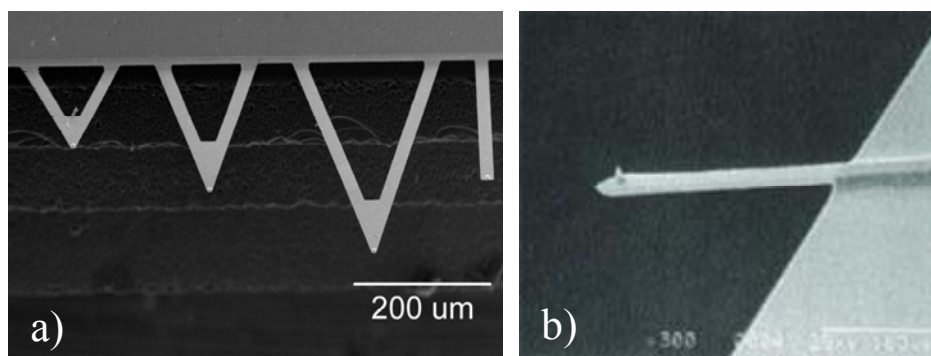


Figura II.10. Tipos de palancas empleadas en *modo contacto* (a) y modos de *no contacto* y *contacto intermitente* (b)

La figura II.11. muestra diferentes tipos de puntas. Hay que señalar que el diámetro que poseen es el principal responsable de la resolución lateral de esta microscopía. Comercialmente es fácil encontrar puntas con un diámetro final de 5 nm y, teniendo en cuenta que el área de interacción entre punta y muestra es sólo una

fracción de este, la resolución alcanzada está entre los 10 y los 20 Å. También es posible emplear nanotubos de carbono, conseguir puntas con geometrías determinadas para realizar nanoindentación o dotarlas de recubrimientos especiales.

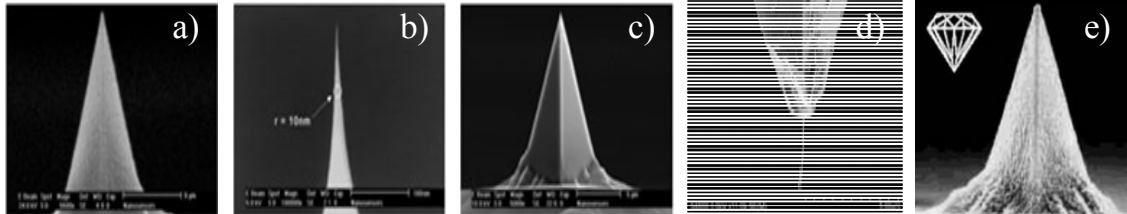


Figura II.11. Tipos de puntas: cónica (a), superfina (b), piramidal (c), nanotubo de carbono (d) y con un recubrimiento de diamante (e)

Generalmente las puntas se obtienen mediante un proceso de fotolitografía o, en caso de necesitar una geometría determinada, mediante un proceso de erosión química que genera la forma final gracias a la resistencia de determinados planos cristalinos a esa erosión.

Existen diferentes modos de operación basados en las distintas interacciones que pueden existir entre la punta y el sustrato. La curva de la figura II.12. muestra el perfil del clásico modelo de potencial de Lenard-Jones donde se pueden observar las fuerzas interatómicas generadas en función de la distancia entre dos átomos y que, en este caso, servirá para explicar qué fuerzas actúan entre la sonda y la muestra en los distintos modos de operación.

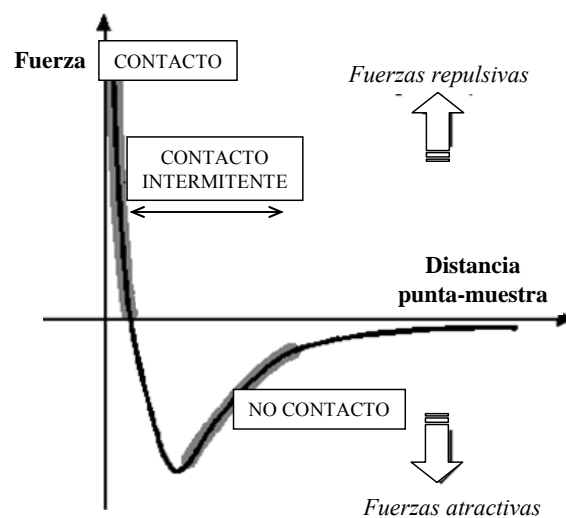


Figura II.12. Curva Fuerza-Distancia interatómica.

A medida que los átomos se aproximan se atraen débilmente, como consecuencia de las fuerzas de Van der Waals de largo alcance. Esta atracción se incrementa hasta que comienza a entrar en juego la repulsión resultante de la interacción entre las nubes electrónicas de los átomos. La repulsión electrostática va debilitando esa atracción hasta que, llegados a una distancia típica de un enlace químico, se hace cero. Si seguimos aproximándonos, el total del valor de las fuerzas de Van der Waals se hace positivo y entramos en el régimen donde dominan las fuerzas de repulsión. En este momento podemos decir que los átomos se están “tocando”.

Cuando se trabaja en *modo contacto* nos encontramos en la región de la curva donde gobiernan las fuerzas repulsivas, es decir, la punta está *tocando* al sustrato. Sin embargo, hay que tener en cuenta que, además de estas fuerzas interatómicas, existen importantes contribuciones a la interacción entre la punta y el sustrato debidas a fuerzas de capilaridad (atractivas), derivadas de la capa de agua que suele estar adsorbida en la muestra estudiada en condiciones ambientales y a la propia fuerza ejercida por la palanca, que depende del grado de deflexión de la misma y de su constante elástica (atractivas o repulsivas)<sup>11,12</sup>. Las fuerzas aplicadas en este modo de trabajo, teniendo en cuenta el balance final, son del orden de  $10^{-6}$ - $10^{-8}$  N. En ese rango, las características de palanca permiten que responda ante los cambios topográficos durante el barrido “doblándose” y minimizando la posibilidad de dañar la muestra. Esas variaciones en el grado de deflexión de la punta son recogidas en un fotodetector y utilizadas para generar una imagen de la superficie estudiada.

El modo de *no contacto* es, como su nombre indica, opuesto al anterior: en este caso la punta no toca la superficie estudiada sino que se mantiene a una cierta distancia que puede variar entre nanómetros y decenas de nanómetros, vibrando a su frecuencia resonante, como se explicará posteriormente. En la curva de la figura II.12. nos encontraríamos, por tanto, en la zona donde dominan las fuerzas atractivas entre punta y sustrato y que, aproximadamente, alcanzan un valor del orden de  $10^{-12}$  N, muy bajo e ideal para el estudio de materiales blandos y/o elásticos. Esta es la principal razón por la que se necesita una palanca con unas características diferentes a las empleadas en el modo anterior. En este caso es necesario que esté fabricada de un material más duro, que la dote de mayor rigidez, ya que, como la magnitud que se va a utilizar en este modo para generar la imagen es la frecuencia con que oscila la palanca o su amplitud<sup>12,13</sup>, hay que evitar que la palanca se combe y quede adherida al material estudiado, como sucedería si fuese demasiado flexible.

La palanca se comporta como un muelle, por lo que su frecuencia resonante se puede expresar como<sup>12</sup>:

$$\omega_0^2 = \frac{k_{ef}}{m} \quad \text{Ecuación II.6.}$$

donde  $\omega_0$  es la frecuencia resonante,  $m$  es la masa y  $k_{ef}$  es la constante elástica efectiva de la palanca, que se representa como

$$k_{ef} = k_l + \frac{\partial F}{\partial z} \quad \text{Ecuación II.7.}$$

donde  $k_l$  es la constante elástica y  $\frac{\partial F}{\partial z}$  es el gradiente de fuerzas que actúa sobre la palanca en su interacción con la muestra.

De todo lo anterior se deduce que la frecuencia de vibración depende de la constante elástica efectiva y ésta, a su vez, varía de acuerdo con las fuerzas a que se encuentra sometida la palanca. Como puede observarse en la figura II.12., esas fuerzas dependen de la distancia que separa punta y sustrato. Es decir, mientras la sonda “pasea” sobre la superficie de la muestra, los accidentes topográficos que ésta presente harán variar el valor de la frecuencia con que vibra la palanca. Mantener este valor constante, mediante la actuación de los piezoeléctricos, equivale a mantener una distancia constante punta-sustrato y es lo que se emplea para poder generar una imagen de la superficie barrida.

Una de las ventajas que presenta esta técnica es el hecho de que, dado que la punta no toca el sustrato, además de no producir daños en él, no se contamina y evita que aparezcan artefactos en la imagen como consecuencia del uso de una punta degradada. Sin embargo también tiene un importante inconveniente: cuando exista una capa de agua adsorbida en la superficie, el modo de no contacto generará una imagen falseada de la topografía, como se intenta mostrar en la figura II.13.

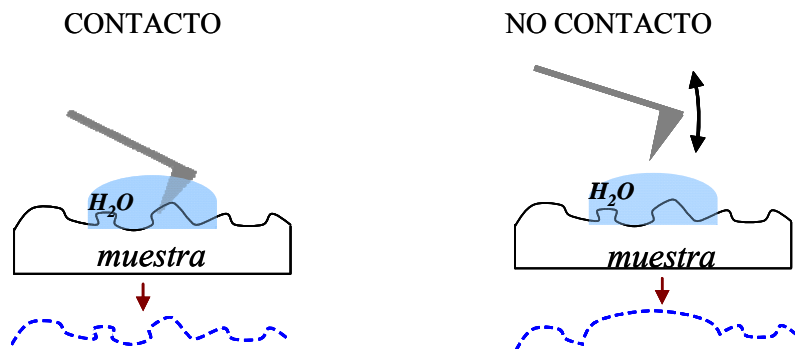


Figura II.13. Perfiles obtenidos (líneas azules) utilizando diferentes modos de trabajo en una muestra con una capa de agua adsorbida.

### Modo de contacto intermitente:

El modo de *contacto intermitente*, o “*tapping mode*”, se ha convertido en el más utilizado en AFM ya que, como se verá, presenta una serie de ventajas sobre los dos anteriores. Es similar al modo de no contacto con la diferencia de que, en este caso, la distancia entre palanca y muestra es menor. Durante el movimiento de vibración de la sonda hay un momento en el que la punta toca la muestra, como sucede en el modo contacto, en el que gobiernan las fuerzas repulsivas. Cuando la punta se encuentra en el otro extremo del ciclo la sonda se encuentra sometida a fuerzas atractivas (figura II.12.).

Este modo de trabajo elimina las fuerzas de torsión del modo de contacto, por lo que se evita deformar o dañar la muestra cuando se trata de un material blando o elástico. Por otro lado, dada la cercanía entre sonda y sustrato, la punta es capaz de atravesar la capa de líquido adsorbida, permitiendo obtener una imagen real y no falseada por su presencia, como ocurre durante las medidas en modo de no contacto.

La figura II.14. muestra un esquema detallado de cómo funciona el modo de contacto intermitente.

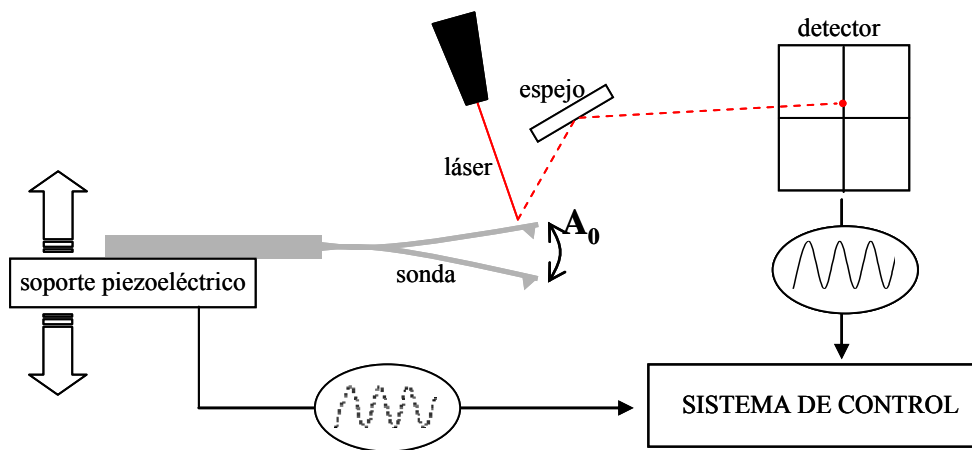


Figura II.14. Esquema del funcionamiento del AFM durante el modo de contacto intermitente.

Al igual que en el modo de no contacto, la sonda se hace vibrar a su frecuencia resonante mediante la actuación de un piezoeléctrico, lo que provoca un movimiento de vaivén en la palanca. Cuando la sonda está alejada de la muestra, antes de iniciar la medida, vibra con una amplitud  $A_0$  denominada “amplitud libre” con valores que suelen situarse entre 20 y 100 nm. La señal del láser reflejado incide sobre el detector, previamente alineado de manera que, inicialmente, la intensidad se concentre en el centro del mismo. Como se esquematiza en la figura II.14., el detector se encuentra dividido en cuadrantes, en cada uno de los cuales se mide la intensidad del haz incidente. El movimiento de vibración de la palanca provoca que la intensidad se concentre alternativamente en los cuadrantes superiores e inferiores, generando un patrón sinusoidal en el fotodetector que es transformado en una señal eléctrica.

Cuando comienza el barrido de la superficie, los piezoeléctricos actúan y aproximan la muestra a la punta. En este momento, debido al impedimento espacial, la palanca comienza a golpear la superficie de la muestra y el valor de la amplitud de su vibración disminuye a un nuevo valor  $A_{sp}$  (“amplitud fijada”) que es seleccionado por el operador y que permite aplicar diferentes rangos de fuerza a la superficie durante la medida.

En este caso, la imagen topográfica de la superficie bajo estudio se obtiene manteniendo constante el valor de la amplitud durante el barrido. Para ello, el sistema de control mantiene un valor constante de la desviación cuadrática media (RMS) de la señal eléctrica recibida del fotodetector.

### Imagen de fase:

Además de la topografía de la muestra, el modo de contacto intermitente permite ir más allá y obtener información adicional sobre otros aspectos de gran interés en el análisis, tales como variaciones en la composición o en las propiedades mecánicas del material estudiado, que quedan reflejados en la denominada *imagen de fase*<sup>13,14,15</sup>.

La imagen de fase se puede obtener simultáneamente junto a la imagen de altura durante el barrido en modo de contacto intermitente sin perjuicio de la velocidad de barrido, por lo que es un complemento perfecto. Por ejemplo, la imagen de fase no estará influenciada por variaciones de altura demasiado abruptas que pueden existir en la topografía de la muestra así que permite aumentar la nitidez de estructuras finas, como fronteras de grano por ejemplo.

La obtención de la imagen de fase se consigue midiendo el desfase que existe entre la oscilación de la sonda, recogida, como se ha mencionado anteriormente, en el detector y la del piezoelectrico que provoca esa oscilación. Este desfase es muy sensible a variaciones en las propiedades del material estudiado.

La figura II.16. sirve para comprender cómo funciona este proceso.

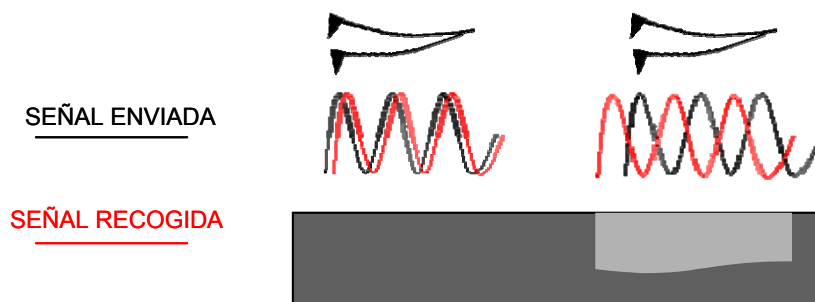


Figura II.16. Cuando la punta recorre un área con diferentes propiedades mecánicas (zona clara) aparece un desfase en la señal recogida.

La señal de fase es sensible a interacciones punta-sustrato tanto de corto como de largo alcance<sup>13,14</sup>. Entre las primeras se incluyen fuerzas de adhesión o las relacionadas con propiedades viscoelásticas del material. Entre las segundas se encuentran, fundamentalmente, las debidas a campos magnéticos o eléctricos. Las últimas han dado lugar a la aparición de diferentes tipos de microscopias de campo cercano, como la Microscopia de Fuerza Magnética MFM (del inglés “Magnetic Force



Microscopy”) o la Microscopia de Fuerza Eléctrica EFM (“Electric Force Microscopy”).

A continuación se muestra un ejemplo de la información obtenida durante una medida de AFM realizada en modo de contacto intermitente:

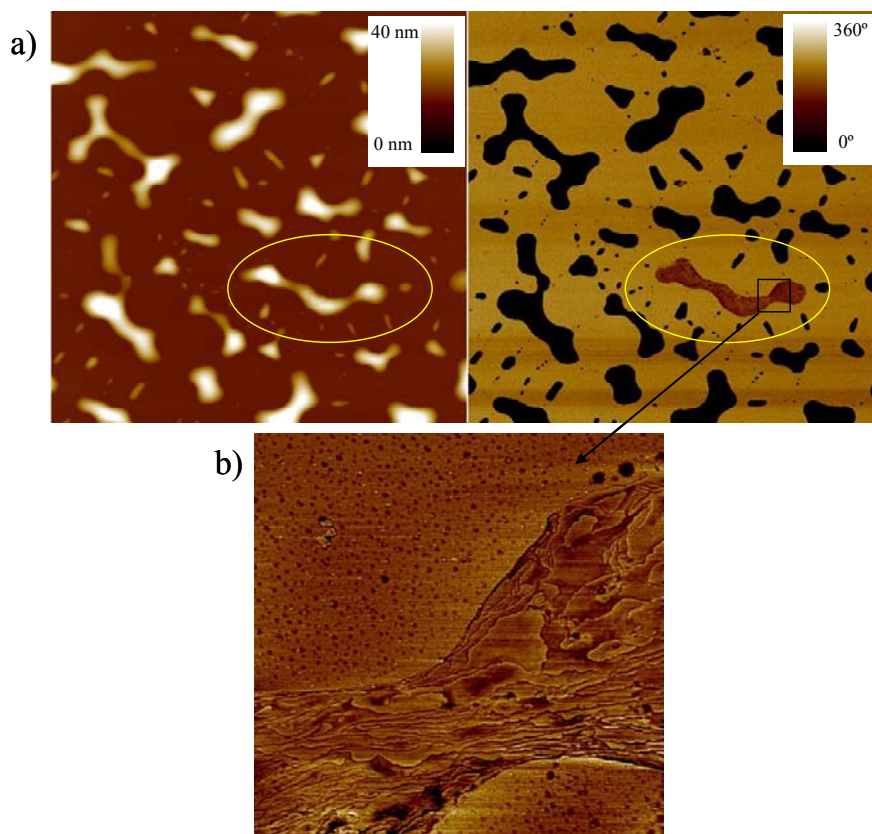


Figura II.17. a) Imágenes de altura (izquierda) y fase (derecha) de un film de poli(propilensuccinato) PPS obtenido mediante “spin coating” empleando el modo de contacto intermitente. El área escaneada es de  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ . b) Ampliación ( $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ ) mostrando la estructura cristalina existente en la gota de interés.

Durante una medida se obtiene simultáneamente información sobre la topografía y la fase. La imagen de la izquierda es la denominada *imagen de altura* y permite apreciar como, en este caso, el recubrimiento no es continuo, sino que se generan “gotas” aisladas del polímero (en capítulos posteriores se explicará este fenómeno). La imagen de la derecha es la denominada *imagen de fase*. En este caso la escala de colores la genera automáticamente el sistema teniendo en cuenta la magnitud del desfase anteriormente explicado. Lo primero que se aprecia es que existe una clara diferencia entre el sustrato de silicio y el polímero. Evidentemente las propiedades mecánicas de ambos son diferentes y esto queda reflejado en la imagen de fase

obtenida. Sin embargo es posible ir un poco más allá y encontrar diferencias entre las propias gotas de polímero, derivadas del hecho de que las propiedades mecánicas del material son diferentes cuando éste es amorfo o cristalino. Como se pudo comprobar con posterioridad al estudiar en detalle la gota remarcada en la imagen, ésta resultó haber cristalizado (figura 17.b.).

Esta capacidad de diferenciación hace que esta técnica resulte óptima en el estudio de materiales poliméricos ya que, como se ha explicado anteriormente, presentan regiones cristalinas y amorfas que, mediante AFM, es posible distinguir.

Para las medidas de AFM realizadas durante esta tesis doctoral se empleó un microscopio Nanoscope IIIa Multimode de Veeco operando siempre en modo de contacto intermitente (figura II.18.). Las medidas de AFM presentadas en esta tesis se realizaron en el Instituto de Estructura de la Materia (CSIC) y en el Institut de Chemie des Surfaces et Interfaces (ICSI) de Mulhouse (Francia).



Figura II.18. Microscopio de AFM Nanoscope IIIa Multimode (Veeco) sobre soporte antivibración

### **II.1.3. Espectroscopia Raman**

La espectroscopia Raman, nacida gracias a los trabajos de C.V. Raman<sup>15,16</sup> (Premio Nóbel en 1930), es una versátil técnica de análisis que proporciona información química y estructural de casi cualquier tipo de material, permitiendo así su

identificación de una forma rápida y no destructiva. Permite extraer información tras el análisis de la luz dispersada de forma inelástica cuando se ilumina un material con un haz de luz de elevada energía y altamente monocromático. La luz así dispersada presenta ligeras variaciones en su frecuencia como consecuencia de la interacción que sufre con las moléculas del material. Esa variación energética se relaciona con los estados vibracionales y rotacionales en los que se encuentran las moléculas del sistema<sup>17,18,19</sup>, siendo característicos de ese.

Para obtener un fenómeno de dispersión Raman la condición necesaria es que exista un cambio en la polarizabilidad de un enlace químico cuando interaccione con la radiación, es decir, que la radiación electromagnética sea capaz de generar una distorsión en su nube electrónica. Esta es la razón por la que enlaces altamente polarizados, como el C-F, son “invisibles” en Raman pero dan una intensa señal en el IR y enlaces no polarizados, como el S-S, son inactivos en IR pero visibles en Raman. En muchos casos aparecen bandas comunes en ambos espectros ya que, durante la vibración de un enlace, pueden variar simultáneamente su momento dipolar y la distribución de su nube electrónica.

Durante un experimento Raman se ilumina la muestra con un haz de luz monocromático y de gran intensidad. Para ello se emplea una luz láser. La razón es que la intensidad de la radiación Raman dispersada tiene un valor de entre  $10^{-5}$  y  $10^{-6}$  veces la incidente, es decir, sólo una mínima fracción de los fotones incidentes son dispersados inelásticamente y, por tanto, útiles para la obtención de información<sup>18</sup>.

Cuando la muestra es iluminada con el láser, los fotones, con una energía  $E=h\nu_0$  (siendo  $h$  la constante de Plank y  $\nu_0$  la frecuencia de la radiación incidente) superior a la que existe entre dos niveles rotacionales o vibracionales de la molécula, pueden ser dispersados dando lugar a diferentes procesos, como se esquematiza en la figura II.19.

La energía del fotón sirve para llevar a la molécula a un estado vibracional o rotacional superior no permitido y, por lo tanto, inestable. Es por ello que la molécula vuelve a un estado energético permitido, emitiendo durante este proceso un fotón con una energía dependiente del nivel que finalmente alcanza.

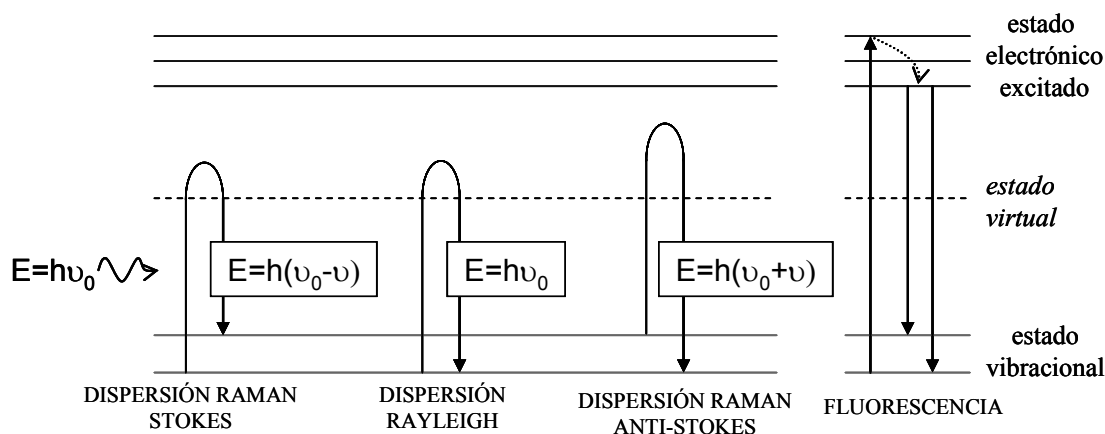


Figura II.19. Diferentes procesos de dispersión o fluorescencia originados después de la interacción con una radiación electromagnética con las moléculas de un material.

Si la energía del fotón absorbido y emitido es la misma, es decir, si la dispersión es elástica, la molécula vuelve al estado energético donde se encontraba inicialmente dando lugar a la denominada *dispersión Rayleigh*. Si, por el contrario, el choque es inelástico, la energía del fotón emitido es diferente a la del absorbido. En este caso nos referimos al proceso como *dispersión Raman*<sup>1718</sup>. Dependiendo de la transferencia energética entre la molécula y el fotón pueden darse dos situaciones que darán lugar a dos series de bandas (figura II.20.):

- 1) Stokes: En este caso existe una transferencia energética desde el fotón a la molécula y, por tanto, disminuye la frecuencia del fotón emitido ( $\nu_0 - \nu$ ) permitiendo que la molécula “guarde” esa energía regresando a un estado energéticamente superior al de partida.
- 2) Anti-Stokes: En este caso la transferencia energética se produce desde la molécula al fotón, que es dispersado con una frecuencia mayor a la del incidente ( $\nu_0 + \nu$ ) dejando a la molécula en un nivel energético menor al original. Esto sucede si el estado energético de partida no se corresponde con el estado vibracional fundamental.

Un espectro Raman recoge la intensidad de la radiación dispersada en función del número de onda normalizado  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) (figura II.20.), relacionado con la longitud de onda  $\lambda$  y la frecuencia de la radiación  $\nu$  según:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad \text{Ecuación II.8.}$$

De esta forma, un espectro Raman está formado por una línea principal, de gran intensidad, debida a la dispersión Raileigh y dos series de bandas correspondientes a la dispersión Raman situadas simétricamente a ambos lados de la banda principal. La intensidad de la luz dispersada depende, de forma general, del tamaño de la partícula responsable del fenómeno, del ángulo de observación respecto al haz incidente y de la longitud de onda e intensidad de la radiación empleada. El desplazamiento en frecuencia que presentan las distintas bandas Raman es, en cambio, independiente de todos los factores anteriores.

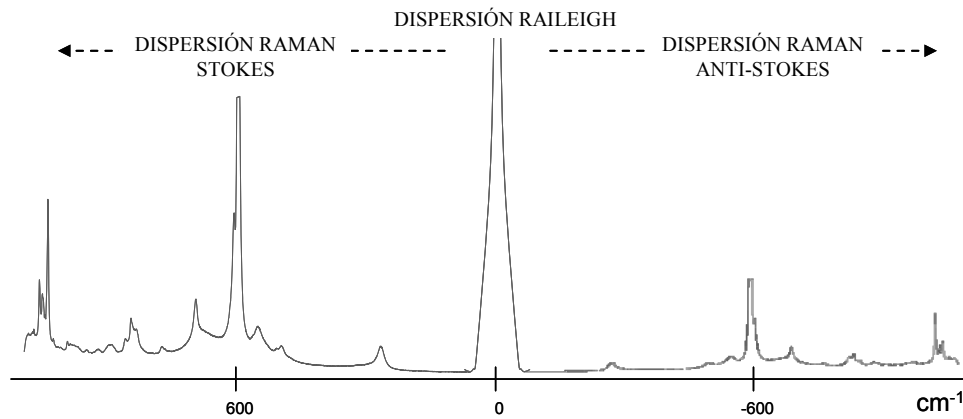


Figura II. 20. Ejemplo de espectro Raman de una película de PBT/SWCNT donde se observan las líneas correspondientes a las dispersiones Raileigh, en el centro, y Raman, situadas simétricamente a ambos lados

Es posible observar, sin embargo, que la intensidad de una línea perteneciente a la región anti-Stokes es mucho menor que su simétrica de la región Stokes. La distribución de Boltzmann, que representa la probabilidad de que una partícula se encuentre en un determinado estado energético, puede expresarse como:

$$\frac{N_i}{N_0} = e^{\frac{-\Delta E}{kT}} \quad \text{Ecuación II.9.}$$

donde  $N_0$  es el número de partículas con una energía  $E_0$ ,  $N_i$  representa el número de partículas en el estado energético  $i$ ésimo,  $\Delta E$  es la diferencia energética entre ambos niveles,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura del sistema. A

temperatura ambiente, el estado fundamental se encuentra mucho más poblado que cualquiera de los estados excitados, por lo que el número de transiciones Stokes es mayor que el número de transiciones anti-Stokes, lo que se traduce en una mayor intensidad en sus bandas.

Generalmente, en los espectros Raman se representan nada más que las transiciones debidas al efecto Stokes, tomando como cero en el eje de abscisas la frecuencia correspondiente a la dispersión Raileigh, donde no existe desplazamiento. A veces, la radiación dispersada aparece acompañada, incluso enmascarada, por un fenómeno de fluorescencia (figura II.19.), que se produce si la energía de la radiación empleada es suficiente para provocar fenómenos de excitación electrónica. Por este motivo se trabaja generalmente en la región de longitudes de onda del IR cercano o se mide en la región anti-Stokes ya que, si la intensidad de las bandas es menor, también lo es el efecto debido a la fluorescencia.

Para los estudios realizados durante este trabajo de tesis se empleó un microscopio Raman (Renishaw), cuyo esquema aparece en la figura II.21.

El uso de un microscopio Raman presenta, entre otras, la ventaja de poder visualizar la muestra y realizar el estudio sobre una región de interés concreta.

El láser empleado durante las medidas fue un diodo láser, trabajando a una longitud de onda del IR cercano de 785 nm. El tamaño del haz, de tan sólo 1  $\mu\text{m}$ , permitió, como se mostrará posteriormente, realizar barridos sobre las muestras estudiadas para generar mapas de composición en las mismas.

Los espectros Raman presentados en este trabajo se obtuvieron en el Instituto de Estructura de la Materia y en la línea de luz sincrotrón ID13 del ESRF de Grenoble.

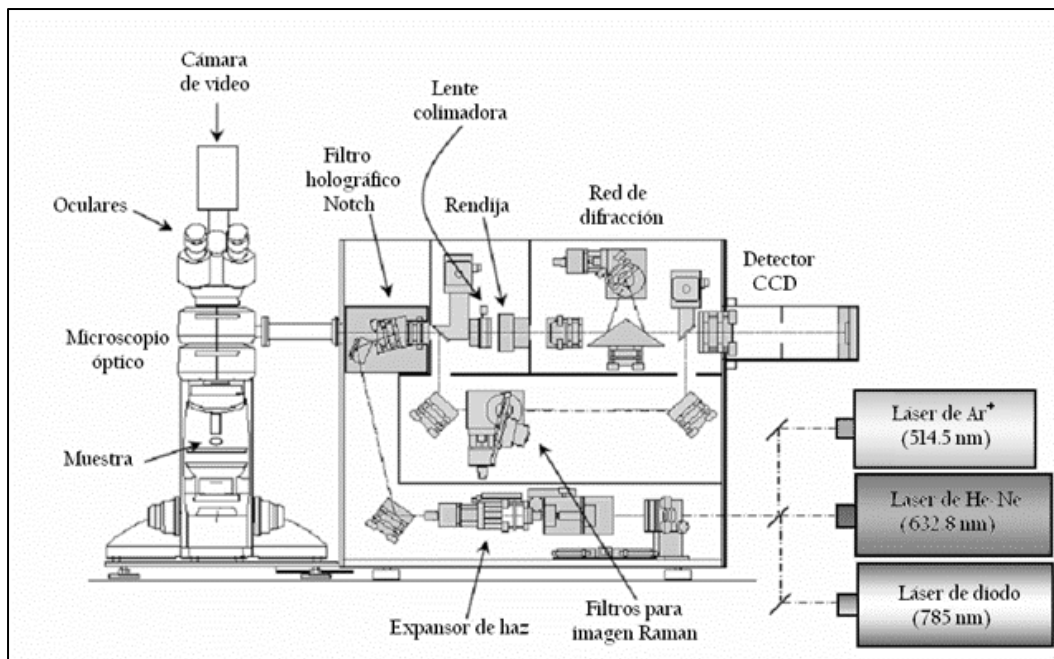


Figura II.21. Esquema de un microscopio Raman.

#### II.1.4. Elipsometría

La elipsometría es una técnica óptica de análisis basada en los cambios de polarización que sufre la luz al reflejarse en un medio. Es un tipo de análisis no destructivo y se emplea, entre otras cosas, para la caracterización de películas delgadas, proporcionando información acerca del espesor de dichas películas y de sus constantes ópticas, tales como índice de refracción del material<sup>19,20</sup>. También permite estudiar otros aspectos como composición, cristalinidad, rugosidad y, en definitiva, aquellos relacionados con las propiedades ópticas de un material.

Cuando la luz incide sobre la interfase que separa dos medios, el haz reflejado presentará un grado diferente de polarización. Esta magnitud hace referencia al comportamiento espacio-temporal del campo eléctrico de una onda electromagnética. La elipsometría mide los cambios que se producen en este valor y los relaciona con las propiedades físicas del material estudiado.

La variación que se produce en el estado de polarización de la luz después de que un haz de polarización conocida sea reflejado o transmitido a través de la muestra se pueden describir como<sup>20,21</sup>:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi) \cdot e^{i\Delta} \quad \text{Ecuación II.10.}$$

donde  $\tan\Psi$  representa la relación entre los coeficientes de reflexión para la polarización en el plano perpendicular (s) y paralelo (p), mientras que  $\Delta$  representa el cambio de fase entre ambas componentes. Generalmente, luz linealmente polarizada se transformará en luz elípticamente polarizada como consecuencia de los cambios que se producen en sus componentes  $p$  y  $s$  después de ser reflejada en un medio, como muestra la figura II.23.

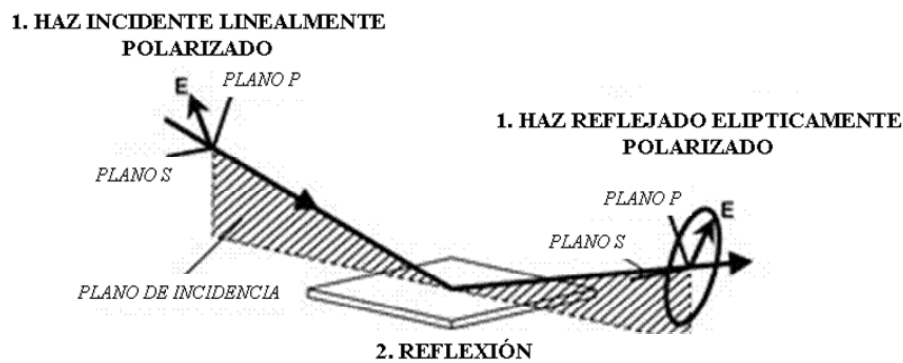


Figura II.23. Variación de la polarización de la luz después de ser reflejada por una superficie

Existen dos métodos fundamentales para realizar medidas espectroscópicas<sup>21,22,23</sup>. Se puede mantener constante el ángulo de incidencia y determinar los valores de  $\Psi$  y  $\Delta$  para distintas longitudes de onda (Elipsometría Espectroscópica) o, por el contrario, es posible realizar la medida en función del ángulo de incidencia para una longitud de onda dada (Elipsometría de Ángulo Variable), método muy interesante ya que la intensidad de luz reflejada con polarización perpendicular y paralela al plano de incidencia ( $R_s$  y  $R_p$ ) varía significativamente en función de ese ángulo.

La principal ventaja de los métodos anteriormente mencionados radica en el número de puntos experimentales generados. De forma general, será necesario realizar  $2n \geq z$  medidas para conocer los  $z$  parámetros de un sistema dado. Dado que es necesario ajustar los resultados a un modelo experimental, como se explica más adelante, es importante contar con un elevado número de datos que permitan alcanzar un elevado grado de confianza en dicho ajuste.



El modelo al que se deben ajustar los datos experimentales se basa en las ecuaciones de Fresnel, que describen el comportamiento de un haz de luz cuando es reflejado o transmitido a través de una interfase

El modelo empleado para predecir el comportamiento de una onda debe contener, previamente al ajuste, datos aproximados relacionados con el espesor y distribución de las capas que componen la muestra e índices de refracción de las mismas<sup>20-22</sup>. El ajuste de los datos experimentales al modelo se basa en un estimador para el ajuste como es el Error Cuadrático Medio (ECM), siendo necesario realizar una aproximación de los valores iniciales, caso de que esos valores sean completamente desconocidos. Los valores calculados se comparan con los datos experimentales y se varían hasta alcanzar un mínimo en el valor del ECM.

En este trabajo se ha empleado la elipsometría para el cálculo de espesores de películas delgadas, con valores que van desde unos pocos hasta cientos de nanómetros.

Para poder obtener un valor de espesor se requiere que una fracción del haz de luz viaje a través de la película y vuelva a la superficie (figura II.25.). La interferencia entre la luz reflejada en la superficie de la película y la que viaja a través de ella incluye información sobre la amplitud y el desfase, es decir, sobre el estado de polarización de la luz.

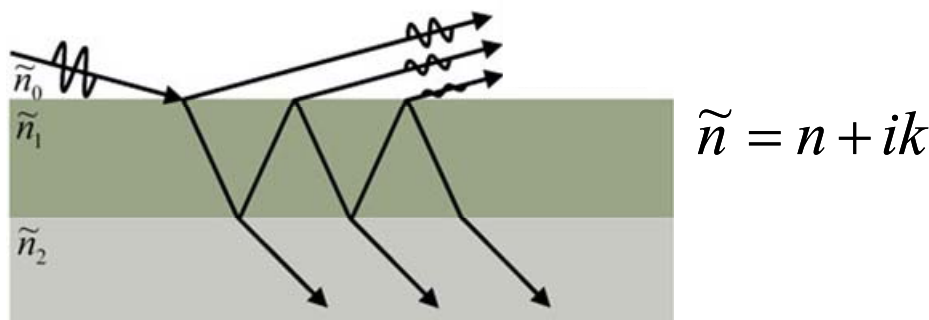


Figura II.25. La luz es reflejada y refractada en cada interfase. A través de la interferencia entre los haces reflejados es posible conocer el valor del índice de refracción complejo ( $\tilde{n}$ ), relacionado con el índice de refracción ( $n$ ) y el coeficiente de extinción ( $k$ ).

La información obtenida sobre espesores no es independiente de las constantes ópticas del material. Si el espesor afecta directamente a la distancia recorrida por la luz, el índice de refracción determina la velocidad y ángulo de refracción de la misma. Ambos valores contribuyen al desfase entre la luz reflejada en la superficie y la que ha atravesado el material. Tanto índice de refracción ( $n$ ) como coeficiente de extinción ( $k$ )

deben ser determinados simultáneamente junto con el espesor, es decir, deben ser parámetros a tener en cuenta en el ajuste del modelo.

Para determinar el índice de refracción de los materiales estudiados en este trabajo, se ha considerado que se puede describir por una función de Cauchy:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad \text{Ecuación II.11.}$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz empleada y A, B y C son los parámetros a ajustar para obtener el índice de refracción del material.

Se ha considerado también que pueden tener una absorción que se describiría por una función:

$$k(\lambda) = \alpha \cdot \text{Exp}(1240 \cdot \beta \cdot (\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{400})) \quad \text{Ecuación II.12.}$$

Las medidas de elipsometría realizadas durante la realización de esta tesis doctoral se llevaron a cabo en el Instituto de Óptica Daza de Valdés del CSIC, empleando un elipsómetro espectroscópico utilizando un intervalo de longitudes de onda de entre 400 nm y 800 nm, para evitar la zona de transparencia del Si, material empleado como sustrato en la preparación de las películas, midiendo a dos ángulos (60° y 70°). También se realizaron medidas en el Institut für Mikrosystemtechnik (IMTEK) de la Universidad de Friburgo (Alemania), utilizando en este caso un elipsómetro de ángulo variable.

### **II.1.5. Espectroscopia Dieléctrica de Banda Ancha**

Como se ha visto hasta ahora, muchas de las técnicas empleadas para estudiar la materia se basan en su interacción con una radiación electromagnética bajo condiciones controladas. Un análisis posterior de las variaciones que se producen en las propiedades de la radiación permite conocer y caracterizar diferentes aspectos, relativos, fundamentalmente, a los estados energéticos que involucran transiciones electrónicas o entre estados vibracionales y rotacionales relacionados con la estructura energética de las moléculas. En las técnicas empleadas más habitualmente (espectroscopia VIS-UV,

IR o RAMAN) se trabaja con radiaciones cuyas frecuencias se sitúan por encima de los  $10^{12}$  Hz. (con energías de, aproximadamente,  $10^{-2}$  eV)

La Espectroscopia Dieléctrica de Banda Ancha estudia fenómenos que se encuentran fuera del rango de las técnicas anteriormente mencionadas, trabajando en frecuencias que van desde  $10^{-3}$  hasta  $10^9$  Hz. Los procesos que se dan en este amplio espectro se relacionan con fenómenos de absorción y dispersión dieléctrica, motivados por movimientos de reorganización de dipolos moleculares y por desplazamientos de cargas (iones o electrones) responsables de la conducción eléctrica<sup>23,24</sup>.

La figura II.26. muestra el esquema experimental básico para realizar las medidas<sup>24,25</sup>:

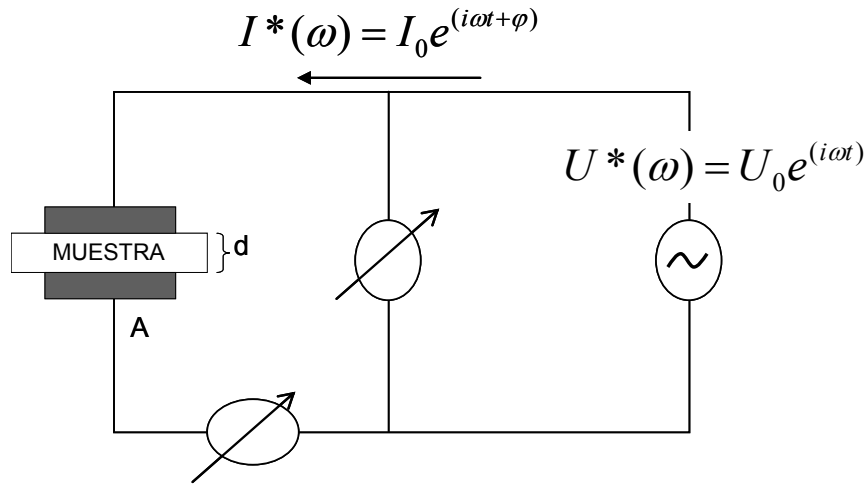


Figura II.26. Esquema experimental de una medida de espectroscopia dieléctrica

Una muestra de espesor  $d$  se sitúa entre dos placas metálicas de área  $A$  de manera que se forma un condensador de placas paralelas. Mediante un generador se aplica sobre este condensador un voltaje  $U^*(\omega)$  alterno de frecuencia  $\omega/2\pi$ , de manera que, a través de la muestra, circula una corriente  $I^*(\omega)$  desfasada un ángulo  $\varphi$  respecto al campo aplicado (figura II.26.).

Mediante la realización de medidas de espectroscopia dieléctrica es posible conocer la impedancia compleja de un sistema según:

$$Z^*(\omega) = \frac{U^*(\omega)}{I^*(\omega)} = \frac{U_0 \cdot \exp(i\omega t)}{I_0 \cdot \exp(i\omega t + \varphi)} \quad \text{Ecuación II.13.}$$

Una vez conocida la impedancia del sistema es posible derivar diferentes magnitudes directamente relacionadas con ella, como la permitividad dieléctrica compleja del material:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad \text{Ecuación II.14.}$$

donde  $\varepsilon'$  representa la permitividad,  $\varepsilon''$  es el denominado factor de pérdidas dieléctricas y  $\omega$  es la frecuencia angular del campo eléctrico alterno aplicado para realizar las medidas.

El valor de la permitividad dieléctrica se calcula entonces según:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{1}{i\omega Z^*(\omega) \cdot C_0} \quad \text{Ecuación II.15.}$$

donde  $C_0 = \frac{\varepsilon_0 A}{d}$  es el valor de la capacidad del condensador sin muestra y  $\varepsilon_0$  la permitividad del vacío.

En este trabajo de investigación se ha empleado esta técnica espectroscópica para conocer de qué manera afecta la presencia de nanotubos de carbono a las propiedades eléctricas de los materiales compuestos. El valor de la conductividad compleja  $\sigma^* = \sigma' + i\sigma''$  está relacionado con el de la permitividad dieléctrica según<sup>25,26</sup>

$$\sigma^* = i\omega\varepsilon_0\varepsilon^* \quad \text{Ecuación II.16.}$$

y, de acuerdo con lo visto anteriormente, se puede medir el valor de la parte real de la conductividad a través de

$$\sigma'(\omega) = \varepsilon''(\omega) \cdot \omega \cdot \varepsilon_0 \quad \text{Ecuación II.17.}$$

Para las medidas de conductividad realizadas durante este trabajo se utilizó un espectrómetro dieléctrico de banda ancha Alpha de Novocontrol (figura II.28.). El rango de frecuencias utilizado cubrió desde  $10^{-1}$  hasta  $10^6$  Hz. Las medidas se realizaron en el Instituto de Estructura de la Materia (CSIC).



Figura II.28. Espectrómetro dieléctrico Alpha de Novocontrol

## **II.2. Materiales Investigados**

El trabajo de investigación realizado durante esta tesis doctoral se llevó a cabo en materiales nanocompuestos basados en diferentes matrices poliméricas reforzadas con nanotubos de carbono, que constituyen uno de los nanoaditivos que más expectativas han despertado de entre los que han aparecido en los últimos años debido a sus excelentes propiedades.

En este apartado se describen los diferentes tipos de matrices utilizadas, el tipo de aditivo empleado y, finalmente, los procesos de preparación de los materiales compuestos.

### **II.2.1. Matrices poliméricas:**

Como matrices se han empleado tres polímeros diferentes. Dos homopolímeros, pertenecientes a la familia de los poliésteres termoplásticos, y un copolímero, perteneciente a la familia de los poliéter-éster con propiedades de elastómero termoplástico.

### II.2.1.a. Poliésteres termoplásticos

El poli(etilentereftalato) o PET<sup>a</sup> y el poli(butilentereftalato) o PBT<sup>b</sup> son poliésteres aromáticos ampliamente utilizados en el mundo industrial. La estructura química de su unidad repetitiva se puede encontrar en la figura II.29.

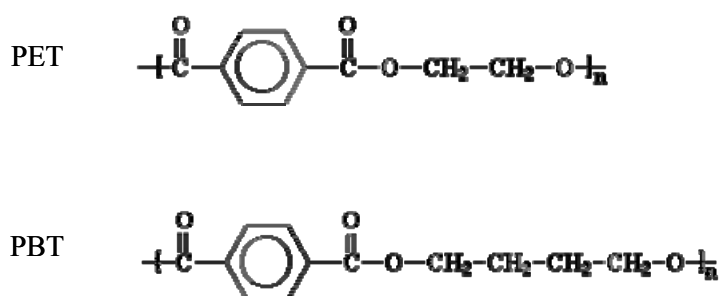


Figura II.29. Estructura química de los monómeros de PET y PBT

Ambos pertenecen a la familia de los termoplásticos y sus características los han convertido en dos de los materiales más ampliamente utilizados en todo tipo de actividades industriales ya que, sin variar su estructura química sino su método de procesado, permiten obtener productos con un amplio abanico de propiedades, lo que les hace muy útiles en campos tan diversos como la fabricación de fibras textiles, filmes, embalajes, envases y un largo etcétera<sup>26,27</sup>.

Tanto las matrices de PET y PBT como los materiales compuestos que se han investigado se prepararon mediante un proceso de polimerización *in situ*. En el caso del PET, además, se ha trabajado con el polímero comercial, llevando a cabo la preparación del material nanocompuesto mediante un método de mezcla directa en fundido.

Los detalles de la preparación y las propiedades de los materiales serán explicados posteriormente.

<sup>a</sup> Poli(etilentereftalato) es el nombre común del polímero denominado por la CAS (Chemical Abstract Service): poli(oxi-1,2-etanodiiloxicarbonilo-1,4-fenilenocarbonilo) y por la IUPAC poli(oxietilenooxitereftaloílo)

<sup>b</sup> Poli(butilentereftalato) es el nombre común del polímero denominado por la CAS (Chemical abstract service) poli(oxi-1,2-butanodiiloxicarbonilo-1,4-fenilenocarbonilo) y por la IUPAC poli(oxibutanooxitereftaloílo)

### II.2.1.b. Poli éter éster

El copolímero en bloque formado por poli(butilentereftalato) y poli(óxido de tetrametileno), PBT-b-PTMO, se engloba en la familia de los elastómeros termoplásticos. La estructura química de su unidad repetitiva se presenta en la figura II.30.

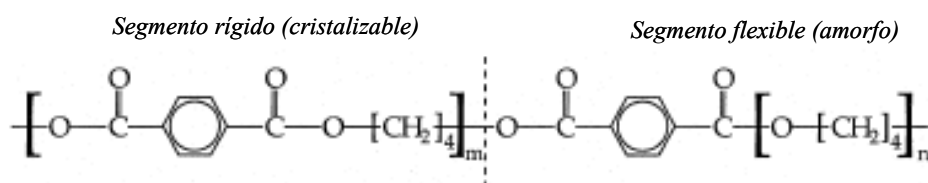


Figura II.30. Estructura química de la unidad repetitiva en el copolímero de PBT-b-PTMO

Estos elastómeros termoplásticos son un tipo de polímeros de ingeniería relativamente nuevos en los que se combina una buena resistencia mecánica, similar a la del caucho vulcanizado, a temperatura ambiente y la fácil procesabilidad a altas temperaturas característica de los polímeros termoplásticos.

Las propiedades que presentan estos poli(éter-ésteres) o PEE, como así se denominan este tipo de copolímeros, se derivan tanto de la micro estructura formada por la segregación de fases de sus componentes como de su composición relativa<sup>28,29,30</sup>. Generalmente, una de las fases es rígida y sólida a temperatura ambiente (tiene una  $T_g$  alta), proporcionando resistencia mecánica, mientras que la otra permanece en un estado “viscoso” (con una  $T_g$  inferior a temperatura ambiente), proporcionando flexibilidad.

En este caso, el copolímero contiene un 45% de PBT ( $T_g=40^\circ\text{C}$ ) y un 55% de PTMO ( $T_g= -71.7^\circ\text{C}$ ,  $P_M=970\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), con un peso molecular promedio de unos  $26.000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

La preparación de esta matriz y del material compuesto se realizó mediante el proceso de polimerización in situ que se explicará posteriormente.

### II.2.2 Material de refuerzo

Como fase dispersa en el material compuesto se han empleado nanotubos de carbono de pared única (SWCNT) fabricados por la compañía CNI Technology Co., Texas, USA.

Los nanotubos se obtuvieron mediante el método HiPco que, como se ha explicado previamente, permite obtener nanotubos con un elevado grado de pureza<sup>31</sup>. La figura II.31. muestra la morfología de los nanotubos de carbono así obtenidos. Se puede apreciar claramente cómo el producto consiste en grandes aglomerados formados por manojos de nanotubos.

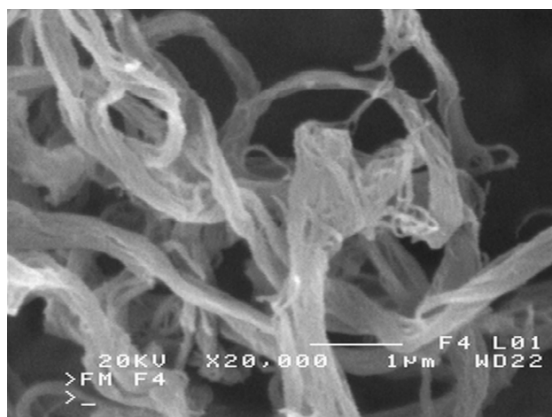


Figura II.31. Imagen de SEM de los nanotubos de carbono utilizados

La longitud de estas moléculas puede alcanzar varias micras, con un diámetro de entre 0.6 y 1.4 nm, medido mediante espectroscopia Raman<sup>32</sup>.

### II.2.3. Síntesis

#### II.2.3.a. Polimerización in situ (PI):

Para la obtención de estos materiales compuestos se empleó un procedimiento de polimerización in situ<sup>33,34</sup> realizado en colaboración con el grupo del Prof. Z. Roslaniec, del Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería de la Universidad de Szczecin (Polonia). Este método de síntesis fue elegido porque permite optimizar la dispersión de los nanotubos de carbono en la matriz polimérica sin necesidad de recurrir a técnicas como la funcionalización de los nanotubos, en la que la optimización en la dispersión del aditivo se produce a costa de una disminución de sus propiedades (mecánicas o eléctricas)<sup>31</sup>.

El proceso consiste en optimizar la dispersión de los CNT en alguno de los reactivos que se emplearán para llevar a cabo la reacción, de modo que el proceso de



polimerización se produce, posteriormente, en presencia de la fase de refuerzo. La figura II.32. muestra, a modo de ejemplo, el método de preparación de los materiales nanocompuestos en los que el PBT se utiliza como matriz polimérica. El proceso es similar para los tres polímeros estudiados.

El primer paso consiste en la dispersión de los nanotubos en uno de los reactivos: en este caso el 1,4-butanodiol, BD, (BASF, Alemania). Este proceso se lleva a cabo mediante ciclos alternos de agitación mecánica (5 minutos a 20000 rpm) y desgasificación (vacío a 50°C) seguidos de sonicación (Sonoplus-Homogenissator HD 2200). Una vez termina el proceso se añade la disolución lentamente a un reactor (Autoclave Eng. Inc., USA), mostrado en la figura II.33., en el que se han introducido, previamente, el dimetil tereftalato, DMT, (Du Pont, USA) y un agente catalizador de la reacción (titanato de tetrabutilo).

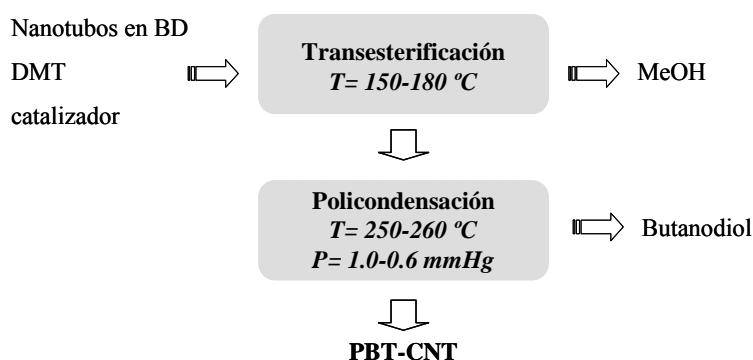


Figura II.32. Esquema de la síntesis de PBT/CNT mediante el método IP.

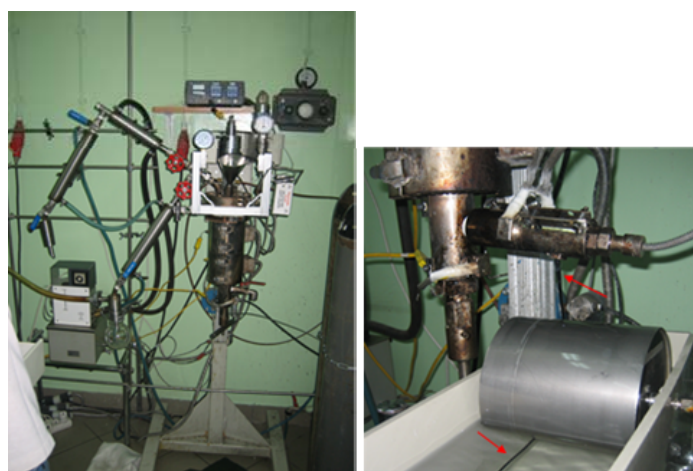


Figura II.33. Imagen del reactor (Uni. Szczecin. Polonia) donde se realiza el proceso de síntesis (izquierda) y del momento en que el composite es extruído una vez finalizada la reacción (derecha). Las flechas rojas muestran el material.

Bajo agitación mecánica, y en atmósfera inerte, se eleva la temperatura del reactor hasta los 180 °C, manteniéndose en esas condiciones una hora. En este momento se produce la reacción de transesterificación entre el BD y el DMT para dar el 2-dihidroxitetrametilentereftalato, como se puede seguir en el esquema de reacción de la figura II.34. Un posterior incremento de la temperatura hasta los 260 °C provoca la reacción de policondensación en el estado fundido para obtener el producto final. El rendimiento de la reacción se sigue a través de la cantidad de BD y MeOH destilada durante el proceso y del aumento en la viscosidad de la mezcla, seguido mediante el incremento en el momento del agitador. El peso molecular ( $M_w$ ) obtenido para el PBT mediante este método es de  $30.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

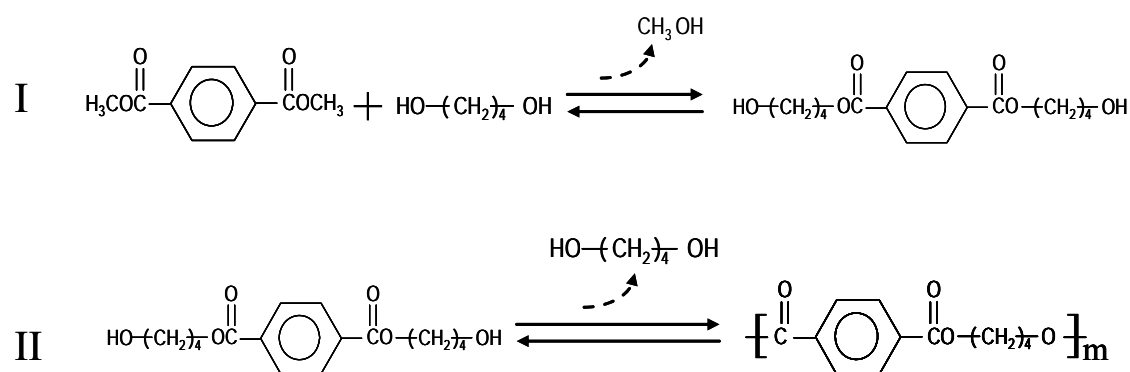


Figura II.34. Esquema de reacción durante la síntesis de PBT. La etapa I muestra la reacción de transesterificación entre el DMT y el BD. La etapa II consiste en la polimerización para la obtención del PBT.

En la síntesis de los materiales con una matriz de PET, la dispersión de los nanotubos se realiza en etilenglicol, siguiendo el mismo esquema de reacción. En este caso, el peso molecular ( $M_w$ ) obtenido para la matriz es de  $27.600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

La síntesis del copolímero comparte con el ejemplo expuesto la primera parte, sin embargo, durante la segunda parte del proceso se añade  $\alpha,\omega$ -dihidroxi-polióxido de tetrametileno (PTMEG) (Du Pont, USA), de manera que se realizan simultáneamente las reacciones de policondensación y transesterificación para dar el copolímero final<sup>33</sup>, como se indica en el esquema de reacción de la figura II.35.

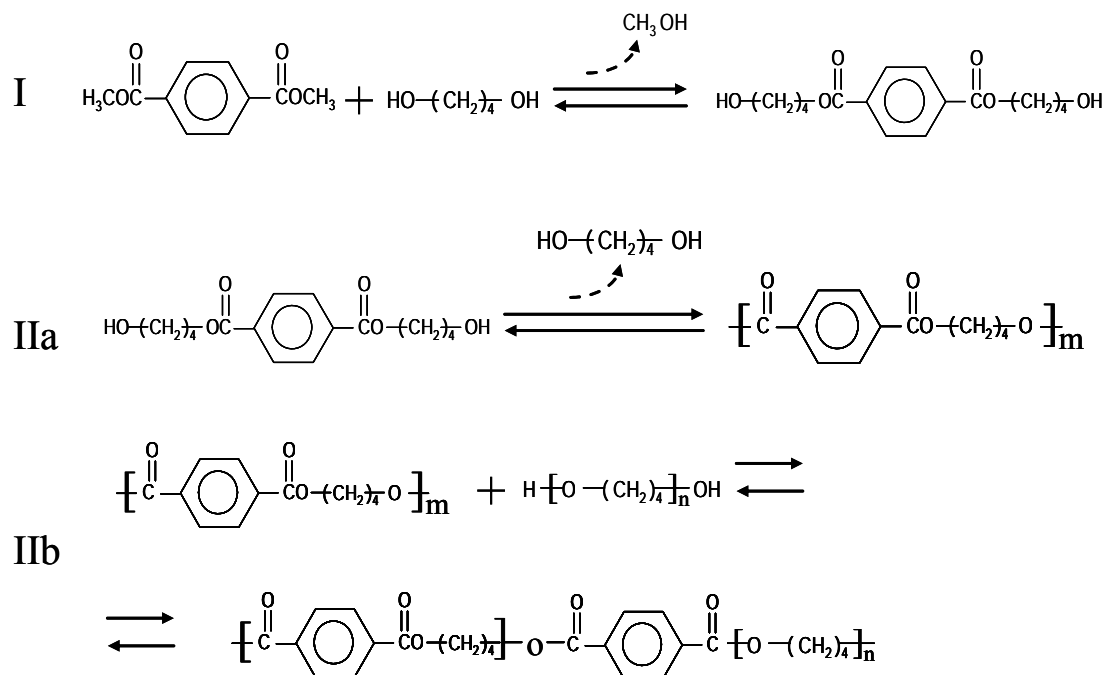


Figura II.35. Esquema de reacción durante la síntesis de PBT-b-PTMO. La etapa I muestra la reacción de transesterificación entre el BD y el DMT. En la etapa II se dan simultáneamente las reacciones de policondensación (IIa) y de transesterificación entre el PTMGE y el producto obtenido (IIb) para dar el copolímero.

Una vez que la reacción finaliza el material es extruido del reactor mediante nitrógeno comprimido, lavado con agua, secado a vacío a 60 °C durante 24 horas y granulado. Posteriormente se elaboran piezas para la realización de ensayos mecánicos. Para ello se emplea una máquina de moldeo por inyección Baby Plast modelo 6/10 (Cronoplast S.L. Comp.). Justo antes de este proceso las muestras son secadas a vacío durante 4 horas a 120 °C. Los parámetros empleados durante el moldeo se recogen en la tabla II.1.

|                                   | <i>PET/CNT</i> | <i>PBT/CNT</i> | <i>PBT-b-PTMO/CNT</i> |
|-----------------------------------|----------------|----------------|-----------------------|
| <i>Presión de inyección (MPa)</i> | 70             | 25             | 50                    |
| <i>Presión mantenida (MPa)</i>    | 25-35          | 20             | 20                    |
| <i>Tiempo en molde (s)</i>        | 6              | 6              | 6                     |
| <i>Tiempo de enfriamiento (s)</i> | 20             | 20             | 20                    |
| <i>Temperatura fundido (°C)</i>   | 245-270        | 240-250        | 180-200               |
| <i>Temperatura molde (°C)</i>     | 30             | 40             | 30                    |

Tabla II.1. Parámetros empleados durante el proceso de inyección en molde.

Las dimensiones de la parte rectangular central de las probetas obtenidas, que se pueden observar en la figura II.36., son de 25 x 7 x 0.85 mm.

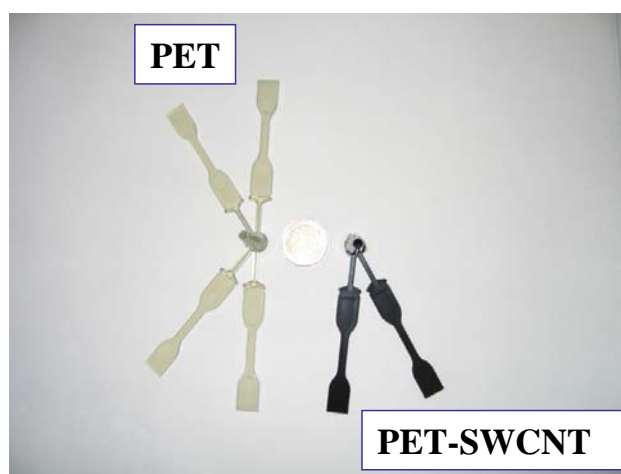


Figura II.36. Probetas obtenidas mediante moldeo por inyección para la realización de ensayos mecánicos. El motivo circular es una moneda de 2 €.

La tabla II.2. resume los valores de temperaturas de transición vítrea y de fusión de las matrices empleadas determinadas mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

|             | $T_g$ (°C) | $T_m$ (°C) |
|-------------|------------|------------|
| <i>PET</i>  | 75-77      | 245-249    |
| <i>PBT</i>  | ≈40        | 222-227    |
| <i>PTMO</i> | -71        | 186        |

Tabla II.2. Temperaturas de transición vítrea y fusión de los polímeros empleados como matriz

### III.2.3.b. Mezcla en fundido (MD)

Además de la preparación de materiales compuestos mediante el método de polimerización in situ, se llevó a cabo la preparación de materiales compuestos basados en PET y SWCNT mediante un método de mezclado en fundido, más sencillo y también escalable a nivel industrial. Para ello se utilizó PET comercial (Rhodia S80 de RhodiaSter,  $M_w=45.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

En una mezcladora modelo Goleta CA93116 de DACA Instruments (figura II.37.) se llevó a cabo la dispersión de la fase de refuerzo en la matriz de PET añadiendo

diferentes cantidades de nanotubos de carbono, para obtener muestras con una relación de porcentaje en peso desde 0 hasta un 5% de SWCNT.

La cantidad seleccionada del nanoaditivo se añadió al PET, fundido a una temperatura de 280 °C, mientras la mezcla se agitaba a 100 RPM. El tiempo de mezclado fue de 5 minutos, con un valor de torque máximo de 3.6 N·m.



Figura II.37. Micromezcladora empleada en la preparación de composites de PET/CNT por mezcla en fundido

## II.3. Preparación de muestras

### II.3.1. Películas gruesas (espesor $>10^3$ nm)

Para los estudios realizados en las muestras anteriormente descritas relacionados con medidas de SAXS, WAXS, conductividad y transparencia se prepararon películas mediante un proceso de moldeo por compresión utilizando el esquema de la figura II.41.

Previamente a la preparación de las películas, los materiales fueron secados a vacío, a una temperatura de 100 °C durante 24 horas.

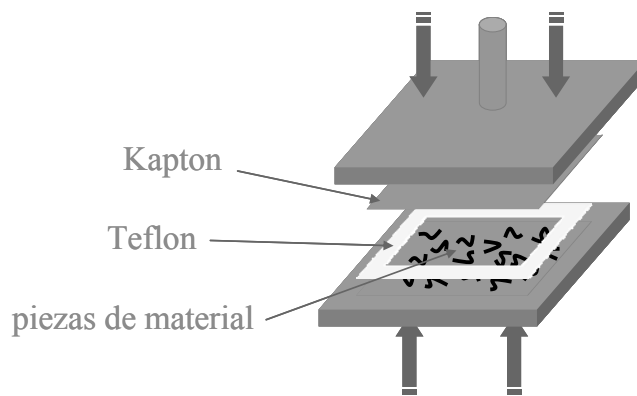


Figura II.41. Esquema experimental empleado durante el moldeo para la obtención de películas.

Una vez terminado el proceso de compresión las muestras fueron enfriadas bruscamente introduciéndolas rápidamente en un baño de agua con hielo.

Las condiciones durante la preparación se describen en la tabla II.3.

|                       | PET/CNT | PBT/CNT |
|-----------------------|---------|---------|
| Presión (bar)         | 50      | 50      |
| Temperatura (°C)      | 285     | 245     |
| Tiempo (minutos)      | 3       | 3       |
| Espesor obtenido (μm) | 250-300 | 100-150 |

Tabla II.3. Condiciones de preparación de las películas

### II.3.2. Películas delgadas (espesor $<10^3$ nm)

Para los estudios realizados mediante AFM se prepararon películas delgadas, con espesores menores de 200 nm. Dichas películas se obtuvieron mediante un proceso denominado de recubrimiento en giro, del inglés “*spin coating*”, esquematizado en la figura II.42., sobre sustratos de vidrio y silicio.

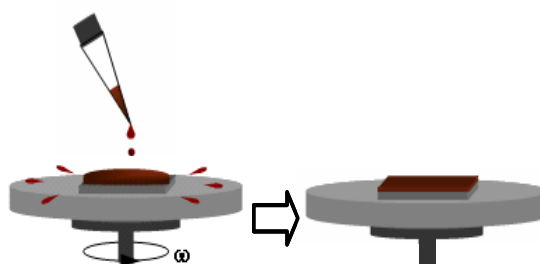


Figura II.42. En el proceso de *spin coating* se deposita un volumen de disolución sobre un sustrato rotante para generar una película delgada sobre el mismo.

El proceso de “*spin coating*” consiste en la deposición de un cierto volumen de disolución sobre un sustrato mientras éste se encuentra rotando con una determinada velocidad. En este caso, la diferencia de viscosidad entre el polímero y el disolvente provoca una rápida evaporación del segundo, de manera que es posible dejar depositada una película polimérica delgada sobre la superficie elegida.

Tanto para PET y PBT como para sus nanocompuestos el disolvente empleado fue el ácido trifluoroacético o TFA ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ).

Inicialmente se preparó una disolución con una concentración de  $20 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$  a partir de la cual se obtuvieron otras más diluidas mediante adición de TFA en diferentes proporciones: 1:1, 1:2, 1:8 y 1:16. La concentración de la disolución empleada, junto con otros factores como el disolvente empleado o la velocidad de giro del sustrato, permite la obtención de películas con diferentes espesores.

Las películas fueron preparadas sobre sustratos de vidrio y silicio, previamente lavados con un agente detergente y enjuagados repetidas veces con agua destilada antes de la deposición. En todos los casos el volumen de disolución añadido fue de 0.1 ml y la velocidad del sustrato de 40 Hz durante 30 segundos.

- 
- <sup>1</sup> Baltá-Calleja F.J y Vonk C.G (1989). "*X-Ray Scattering of Synthetic Polymers*". Elsevier. Amsterdam
- <sup>2</sup> Kakudo M. y Kasai N (1972). "*R-ray Diffraction by Polymers*". Elsevier. Berlin.
- <sup>3</sup> Cebe P., Hsiao B.S. y Lohse D.S., (1999). "*Scattering from Polymers*", ACS Symposium Series 739. American Chemical Society.
- <sup>4</sup> Kittel C., (1996) "*Introduction to Solid State Physics*", 7th edition, John Wiley & Sons.
- <sup>5</sup> Ezquerro T.A., García Gutiérrez M. C., Nogales A. y Gómez M. (2009). "Applications of Synchrotron Light to Non Crystalline Diffraction in Materials and Life Sciences". Lectures Notes in Physics 776. Springer Verlag. Heidelberg
- <sup>6</sup> Gutierrez A., Martín-Gago J.A. y Ferrer S. (2004). "*La luz sincrotrón: una herramienta extraordinaria para la ciencia*". ACyT, Apuntes de Ciencia y Tecnología 12, 37.
- <sup>7</sup> <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>
- <sup>8</sup> Binnig G., Rohrer H., Gerber Ch. and Weibel E. (1982). "*Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*". Phys. Rev. Lett. 49. 57-60
- <sup>9</sup> Binnig G., Rohrer H., Gerber Ch., and Weibe E. (1983). "*7x7 reconstruction of Si(111) resolved in real space*". Phys. Rev. Lett. 50. 120-123
- <sup>10</sup> Binnig G., Quate C. F., and Gerber Ch. (1986). "*Atomic Force Microscope*". Phys. Rev. Lett. 56. 930-933
- <sup>11</sup> Weisenhorn A. L., Hansma P. K., Albrecht T. R., and Quate C. F. (1989). "*Forces in Atomic Force Microscopy in air and water*". Appl. Phys. Lett. 54. 2651-2653.
- <sup>12</sup> Albrecht T. R., Grütter P., Horne D., and Rugar D.. (1991). "*Frequency modulation detection using high Q-cantilevers for enhanced force microscope sensitivity*". J. Appl. Phys. 69. 668-673
- <sup>13</sup> García, R. and Pérez R. (2002) "*Dinamic Atomic Force Microscopy Methods*". Surface Science Reports ,47. 197-301
- <sup>14</sup> <http://www.veeco.com/Modes/general/PhaseImaging/>
- <sup>15</sup> Raman C.V., (1921). "*The colour of the sea*". Nature, 108. 367.
- <sup>16</sup> Raman C.V., (1928) "*A change of wave lenght in light scattering*". Nature, 121. 609
- <sup>17</sup> Ferraro J,R and Nakamoto K. (1994). "Introductory Raman Spectroscopy". Ed. Academic Press.
- <sup>18</sup> Hirschfeld T. (1986). "*FT-Raman Spectroscopy, Development and justification*". Appl. Spectrosc. 40. 133-137
- <sup>19</sup> McCrackin (1963). "*Meassurement of thickness and refractive index of very thin films and optical properties of surfaces by ellipsometry*". Journal of research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and chemistry, 67. 367-377
- <sup>20</sup> [http://www.jawoollam.com/tutorial\\_1.html](http://www.jawoollam.com/tutorial_1.html)
- <sup>21</sup> Suárez-García A. (2004). "*Respuesta óptica de láminas delgadas nanoestructuradas por dopado con iones de tierras raras o nanocristales metálicos*", Tesis Doctoral Facultad de Ciencias de la Universidad Atónoma de Madrid, Madrid
- <sup>22</sup> Agulló-Rueda F. y Serna R. (2003) "*Láminas delgadas y recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones*", Ed. José Maria Albella, CSIC, Madrid



- 
- <sup>23</sup> Kremer F. and Schönhals A. (2003) “*Broadband dielectric specgtroscopy*”, Springer. Berlin Heidelberg
- <sup>24</sup> Sanz A. (2005). “*Interrelación entre Nanoestructura y Dinámica en Materia Condensada Blanda: Polímeros frente a Compuestos de Bajo Peso Molecular*”. Tesis Doctoral. Departamento de Química Física de la Universidad de Alcalá, Madrid
- <sup>25</sup> Kramarenko V. Yu., Ezquerra T.A. y Privalko V. P. (2003). “*Relationship between conductivity and local topology in heterociclyc polymer networks*”. Phys. Rev. E 67, 031801
- <sup>26</sup> Brydson J.A (1975). “*Materiales Plásticos*”. 3ª Edición. Instituto de Plásticos y Caucho. CSIC. Madrid
- <sup>27</sup> Garrido L., Ibarra L. y Marco C., Ed. (2004). “*Ciencia y Tecnología de Materiales Polimérico Vol-II*”. Ed. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros. Madrid.
- <sup>28</sup> Strobl G. (2007). “*The Physics of Polymers*”. Springer. Berlín.
- <sup>29</sup> Lazzari M., Liu g., Lecommandoux S. (2006). “*Block copolimers in Nanoscience*”. Wiley-VCH. Weinheim.
- <sup>30</sup> Fakirov S. (2001). “*Handbook of Thermoplastic Polyester: PET, PBT, PEN (Homopolymers, copolymers, blends and copmpositess*”. Wiley-VCH. Weinheim.
- <sup>31</sup> O’Connell M.J. (2006). “*Carbon Nanotubes. Properties and Applications*”. Ed. Taylor and Francis. Boca Ratón, Florida.
- <sup>32</sup> Nogales A, Broza G, Roslaniec Z, Schulte K, Šics I, Hsiao BS, Sanz A, García-Gutiérrez MC, Rueda DR, Domingo C y Ezquerra TA (2004). “*Low Percolation Thershold in Nanocomposites Based on Oxidiced Single Wall Carbon Nanotubes and Poly(butylene terephthalate)*”. Macromolecules, 37. 7669-7672
- <sup>33</sup> Roslaniec Z., Broza G. y Schulte K. (2003). “*Nanocomposites based on multiblock polyester elastomers (PEE) and carbon nanotubes (CNT)*”. Composite Interfaces, 10. 95-102
- <sup>34</sup> Broza G., Kwiatkowska M., Roslaniec Z. y Schulte K. (2005). “*Processing and assessment of poly(butylene terephthalate) nanocomposites reinforced with oxidized single wall carbon nanotubes*”. Polymer, 46. 5860-5867

---

## **CAPÍTULO III**

### **DESARROLLO ESTRUCTURAL 3D**

#### **III.1. Cristalización de nanocompuestos en condiciones quiescentes**

##### **III.1.1. Cristalización de nanocompuestos de PET/SWCNT obtenidos mediante mezcla en el fundido.**

Para estudiar el efecto de la presencia de nanotubos en el proceso de cristalización de un material polimérico se realizaron experimentos de cristalización isotérmica en condiciones quiescentes, esto es, en ausencia de flujos elongacionales o de cizalla, sobre las muestras de nanocompuestos basadas en PET y SWCNT preparadas mediante el proceso de mezcla en fundido. Este método de mezclado permite añadir elevadas concentraciones de nanotubos a la matriz, hasta de un 5% en peso en este caso, por lo que es posible estudiar un amplio rango de concentraciones.

Para seguir el proceso de cristalización se utilizó la técnica de dispersión de rayos X, estudiando simultáneamente el proceso a ángulos altos (WAXS) y bajos (SAXS) empleando luz sincrotrón, lo que permite seguir la evolución, en tiempo real, de los elementos estructurales que se desarrollan durante la cristalización a diferentes longitudes de escala.

Los experimentos se llevaron a cabo en la línea de luz sincrotrón A2 de Hasylab, perteneciente al sincrotrón DESY (Hamburgo, Alemania)<sup>1</sup> (figura III.1.). La longitud de onda empleada fue de 0.15 nm. El montaje experimental permite mantener el vacío ( $\approx 10^{-2}$  torr.) no sólo en el entorno de la muestra, sino todo el camino del haz de rayos X, lo que minimiza el efecto de la dispersión debida al aire, mejorando la relación señal-ruido y previniendo posibles procesos de degradación del material consecuencia de las altas dosis de radiación.

Los detectores, lineales, se calibraron mediante patrones con reflexiones de Bragg bien conocidas: colágeno, para el SAXS y una muestra de PET, de elevado grado de cristalinidad, para el WAXS.

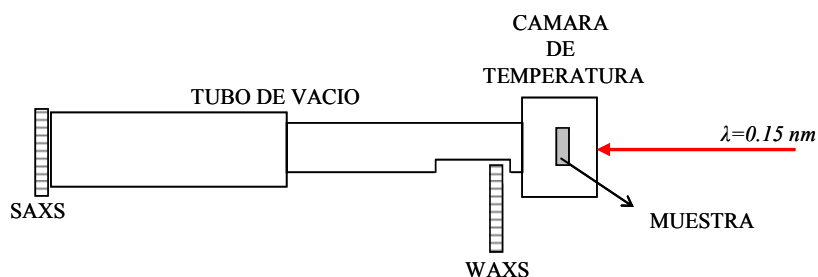


Figura III.1. Esquema de la línea de luz sincrotrón A2 de Hasylab

El procedimiento experimental es como sigue:

La muestra se introduce en la cámara y se incrementa el valor de la temperatura hasta los 290 °C, por encima del punto de fusión del material, manteniendo estas condiciones durante 3 minutos, tiempo suficiente para eliminar la memoria térmica. Posteriormente se baja la temperatura hasta la elegida para realizar la cristalización, en este caso  $T_c = 240$  °C, momento en el que se comienzan a recolectar los diagramas de SAXS y WAXS simultáneamente, empleando un tiempo de exposición de 60 segundos.

La figura III.2. muestra la evolución temporal de los diagramas de dispersión de rayos X a ángulos altos y bajos, obtenidos de forma simultánea durante el proceso de cristalización, para algunas de las muestras estudiadas, que incluyen PET y los materiales compuestos o nanocomposites con 0.2 % (PET/0.2) y 5 % (PET/5) en peso de SWCNT. En ellos se representa la intensidad de radiación dispersada,  $I(q)$ , en función del vector de dispersión  $q$ .

Los diagramas se representan tras realizar una serie de correcciones. Las fluctuaciones de intensidad de la radiación sincrotrón que tienen lugar durante el experimento se normalizan teniendo en cuenta la intensidad de la radiación medida en la cámara de ionización primaria. Además, es necesaria la substracción de la contribución correspondiente a la dispersión provocada por el aire, obtenido mediante una medida del portamuestras vacío, en las mismas condiciones de presión y temperatura a las que se llevan a cabo las medidas y con el mismo tiempo de acumulación.

En los difractogramas de SAXS, situados a la izquierda de la figura III.2., se observa cómo, a medida que avanza el proceso de cristalización, aparece un máximo relacionado con el largo espaciado de la matriz polimérica. Hay que señalar que la intensidad dispersada, siendo muestras de espesores comparables, aumenta con la cantidad de nanotubos hasta tal punto que, en las muestras con mayores concentraciones, la fuerte dispersión de estas nanopartículas a valores pequeños de  $q$

enmascara el efecto de las estructuras cristalinas, por lo que no es posible apreciar ese máximo.

Los difractogramas de WAXS, situados a la derecha, muestran la evolución de una muestra, en estado inicialmente amorfo, que va cristalizando con el tiempo, como se aprecia mediante la aparición y desarrollo de picos de Bragg superpuestos al halo amorfo.

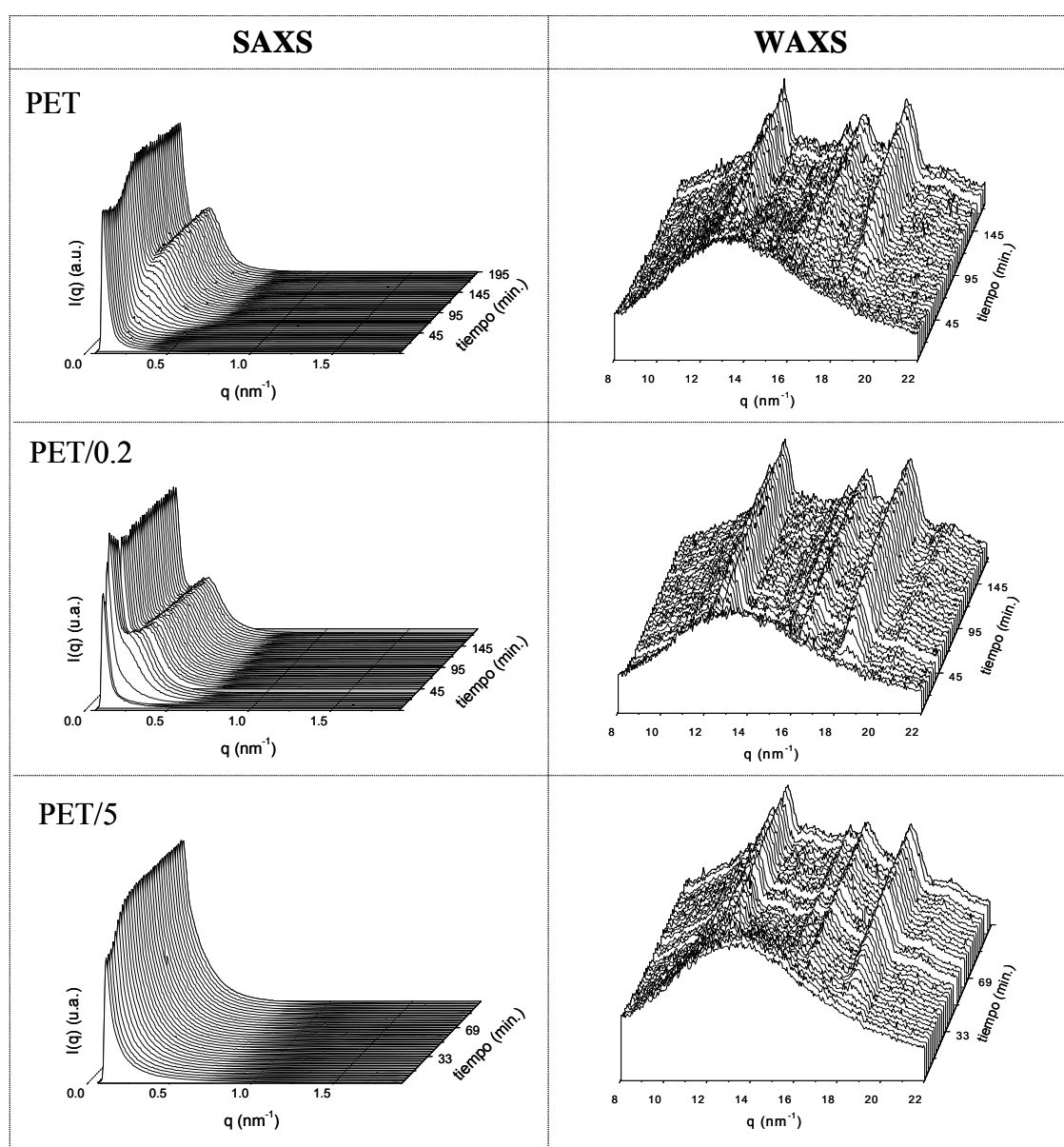


Figura III.2. Evolución temporal de los diagramas de SAXS y WAXS durante el proceso de cristalización quiescente para muestras de nanocompuestos de PET/SWCNT con diferentes concentraciones de nanotubos de carbono.

La figura III.3. muestra los diagramas de difracción a ángulos altos obtenidos al final del proceso de cristalización tanto para la matriz polimérica como para los materiales nanocompuestos. Como se puede apreciar, la cantidad y posición de los picos cristalinos no presenta variaciones en estos últimos, lo que indica que la presencia de la fase de refuerzo no influye en la estructura cristalina del polímero. En la misma figura se indican los índices de Miller de las principales reflexiones cristalográficas.

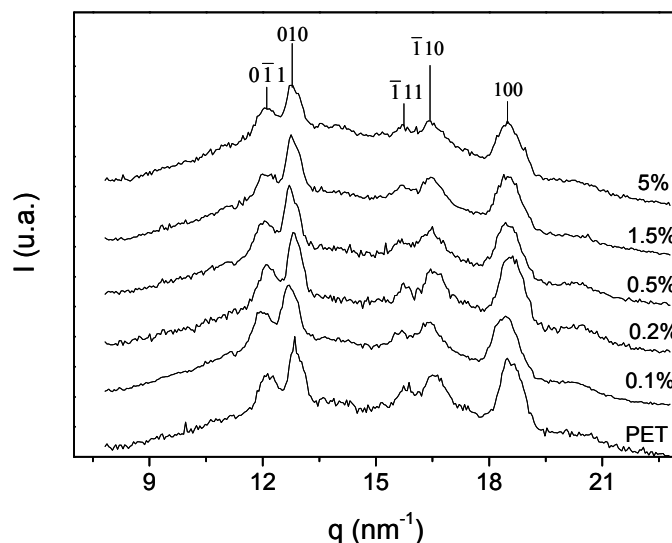


Figura III.3. Diagramas de WAXS obtenidos al final del proceso de cristalización para las diferentes muestras estudiadas. Se indican los principales planos cristalográficos.

Sí es posible, en cambio, observar variaciones en la intensidad de los picos. Dichas variaciones se relacionan con el grado de cristalinidad de la muestra, que será estudiado posteriormente en mayor detalle.

Mediante un análisis del máximo que aparece en los diagramas de SAXS es posible conocer el valor del largo espaciado del material, estudiar su evolución durante el proceso de cristalización y verificar si existe alguna influencia de la fase de refuerzo en dicho valor.

Para ello se realiza un tratamiento previo de los datos experimentales. Dado que el interés del análisis se centra en la evolución del largo espaciado durante el proceso de cristalización, se ha intentado eliminar la contribución a la radiación dispersada debida a la presencia del nanoaditivo con el fin de resaltar la debida exclusivamente al desarrollo de estructuras cristalinas. Con esta finalidad se ha substraído el primer difractograma de

las series de cristalización a todos los demás de la serie correspondiente. Además es necesario realizar la corrección de Lorentz<sup>2,3</sup> ( $I(q) \rightarrow q^2 \cdot I(q)$ ), que sirve para reducir a cero la intensidad dispersada a  $q=0$ , y permite corregir el hecho de que un frente de onda curvado incide sobre un detector plano. El resultado de estas transformaciones se recoge en la figura III.4.

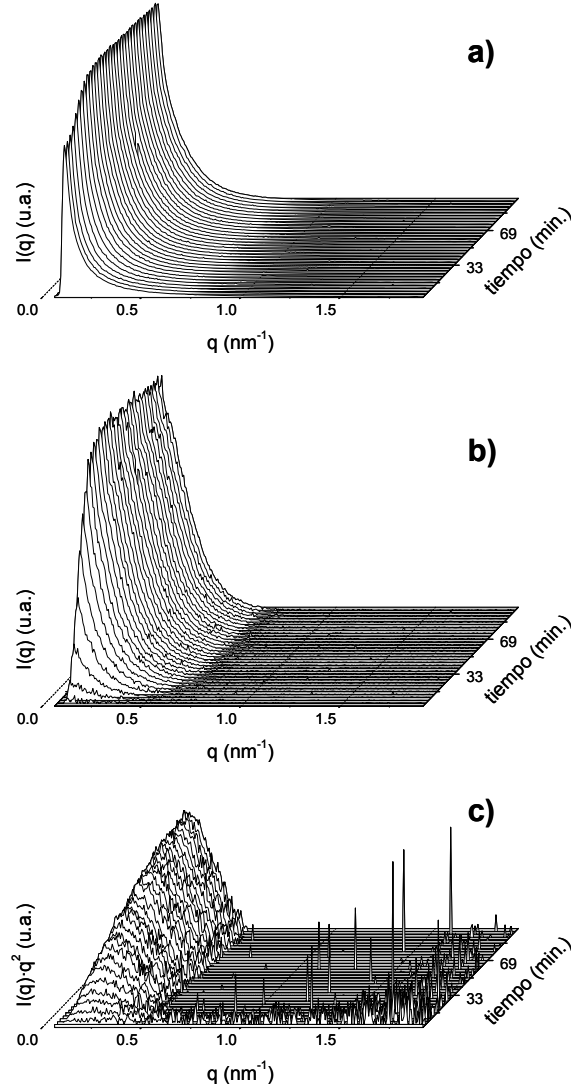


Figura III.4. Curvas de SAXS de la muestra de PET/5 después de las correcciones iniciales (a), de la substracción del primer diagrama de la serie (b) y de aplicar la corrección de Lorentz (c).

El valor de  $L$  es inversamente proporcional a la posición del máximo en las curvas de dispersión. Aplicando la ley de Bragg es posible calcular el valor de  $L$  según:

$$L = \frac{2\pi}{q} \quad \text{Ecuación III.1.}$$

La figura III.5. muestra la evolución del largo espaciado en función del tiempo de cristalización para las diferentes muestras estudiadas.

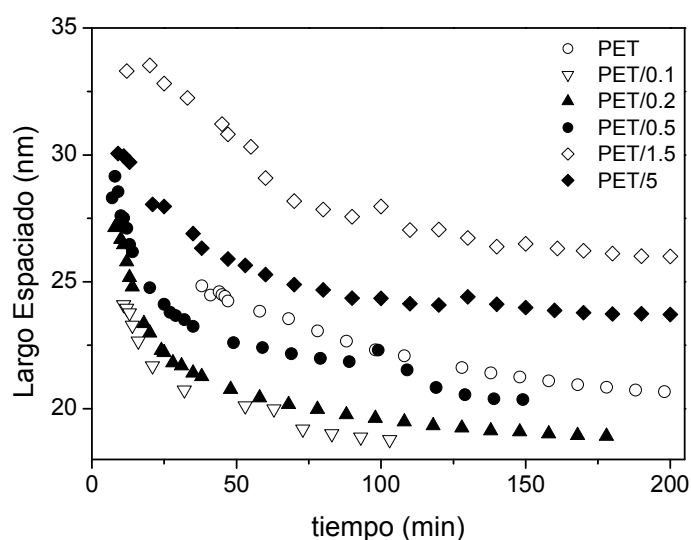


Figura III.5. Evolución del largo espaciado durante el proceso de cristalización para las diferentes muestras de nanocompuestos de PET/SWCNT estudiadas.

Como se puede observar en la gráfica III.5., la evolución del largo espaciado en todos los casos es similar, disminuyendo a medida que se desarrolla el proceso de cristalización. Sin embargo, hay que señalar que la presencia y concentración de nanopartículas produce significativas variaciones en los valores hallados. Si el valor de largo espaciado alcanzado por la matriz polimérica al final del proceso es de 21 nm, el alcanzado por los nanocompuestos con bajas concentraciones de nanotubos es menor, mientras que para altas concentraciones (1.5 y 5%), dicho valor se sitúa por encima de los 25 nm. Finalmente es interesante señalar que el largo espaciado en el polímero aparece a un tiempo de cristalización mucho más largo que en el caso de los nanocompuestos.

Mediante el estudio de los diagramas de difracción a ángulos altos, es posible seguir el desarrollo de otras propiedades del proceso de cristalización, como pueden ser su cinética y el grado de cristalinidad alcanzado durante el mismo.

Los diagramas de WAXS están constituidos por tres contribuciones diferentes, como se esquematiza en la figura III.6: una contribución de fondo o “background”, la intensidad dispersada por la fase amorfa del polímero y la contribución de los cristales constituida por las reflexiones de Bragg de los cristales presentes en la matriz polimérica.



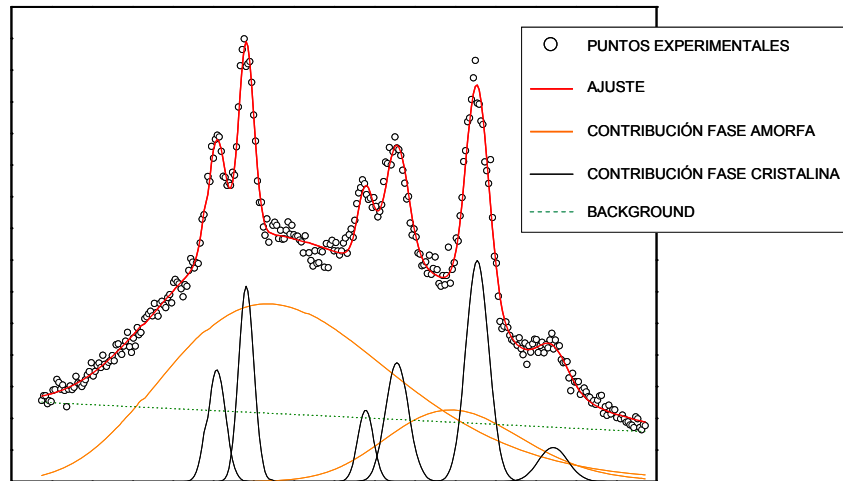


Figura III.6. Ajuste de un diagrama de WAXS a partir de las contribuciones debidas al fondo de radiación continuo, fase amorfa y fase cristalina.

La figura III.6. muestra de qué manera se ajustan los perfiles de los difractogramas obtenidos mediante su descomposición en las diferentes contribuciones mencionadas. El *background* suele ajustarse mediante una función lineal y permanece constante durante el proceso. La contribución debida al halo amorfo está formada, en este caso, por la suma de dos funciones gaussianas. El ajuste del perfil de esta contribución se realiza inicialmente sobre un difractograma de la muestra en estado amorfo, sin contribuciones debidas a estructuras cristalinas; su posición no varía a lo largo del proceso pero sí su intensidad. Para el ajuste de los picos de Bragg también se ha recurrido al empleo de curvas gaussianas.

El hecho de que se puedan separar las contribuciones debidas a la fase amorfa y cristalina del material permite obtener un valor de porcentaje de cristalinidad utilizando el método de Vonk<sup>4,5</sup> o de separación de picos cristalinos. El grado de cristalinidad se calcula a partir de la siguiente relación

$$X_c = \frac{\sum I_c}{\sum (I_c + I_a)} \times 100 \quad \text{Ecuación III.2.}$$

donde  $I_c$  representa el área de cada pico cristalino e  $I_a$  la correspondiente al halo amorfo.

En la figura III.7. se ha representado la evolución de la cristalinidad en función del tiempo. Para todas las muestras, el grado de cristalinidad sigue el comportamiento sigmoidal característico de la cristalización de polímeros.

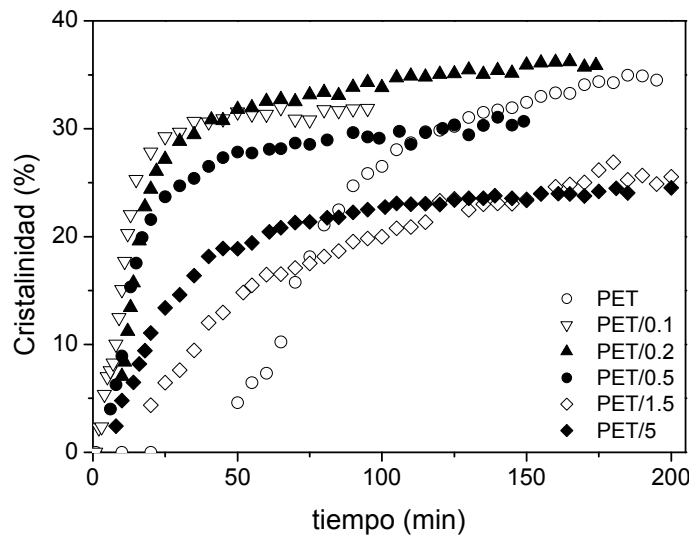


Figura III.7. Evolución de la cristalinidad calculada mediante el método de separación de picos cristalinos para los nanocompuestos de PET/SWCNT con diferentes concentraciones de nanotubos.

Hay que resaltar que, para las muestras que contienen nanotubos, los tiempos de inducción se ven drásticamente reducidos. Por otro lado, se aprecia como el valor de cristalinidad alcanzado por la matriz pura es de un 35%. Si bien para muestras con bajas concentraciones de nanotubos se alcanzan valores similares, de entre un 30 y un 35%, en las muestras con mayor concentración de SWCNT el porcentaje disminuye hasta un 25%.

Para el estudio de cualquier fenómeno físico consistente en una transformación de fase que se desarrolla a partir de la formación de núcleos aislados que van creciendo de una manera determinada hasta ocupar totalmente el volumen o la superficie en que se desarrollan se suele aplicar un modelo. En el caso de la cristalización de polímeros, para reproducir el comportamiento sigmoideal que presentan las isothermas de cristalización, se emplea, de modo general, el modelo de Johnson-Mehl-Avrami. En él se representa la fracción de material transformada en función del tiempo y se expresa mediante la ecuación de Avrami:

$$\ln(1 - X_c) = -kt^n \quad \text{Ecuación III.3.}$$

donde  $X_c$  representa, para este caso, el grado de cristalinidad alcanzado por la muestra para un tiempo  $t$ ,  $K$  es la constante de velocidad y  $n$  es el exponente de Avrami, relacionado con la geometría de las estructuras en crecimiento. Los valores de este exponente se pueden obtener mediante un ajuste de  $\log[-\ln(1-X_c)]$  vs.  $\log(t-t_{ind})$ . Para diversos polímeros se han encontrado valores enteros de  $n$  de entre 1 y 4, relacionados con la forma de crecimiento de los cristales, siendo este valor 1, 2 o 3 según este crecimiento se de en una, dos o tres dimensiones, obteniendo como resultado estructuras

con formas de varillas, discos o esferas<sup>6,7,8</sup>. Un valor de  $n=4$  se asocia al crecimiento de esferulitas a partir de una nucleación espacial y temporalmente esporádica. A pesar de lo dicho anteriormente no es extraño, sin embargo, encontrar valores fraccionales de  $n$ . Además, cuando se trata de un proceso de nucleación heterogénea, se esperan valores de  $n$  menores que si se trata de una nucleación esporádica bajo condiciones de cristalización similares.

En la figura III.8. se representan los datos de cristalinidad en una representación que permite realizar de forma directa los ajustes a la ecuación de Avrami. En dicho ajuste se han empleado exclusivamente los puntos pertenecientes a la zona de cristalización primaria. Para optimizar el ajuste es necesario tener en cuenta los tiempos de inducción en cada caso.

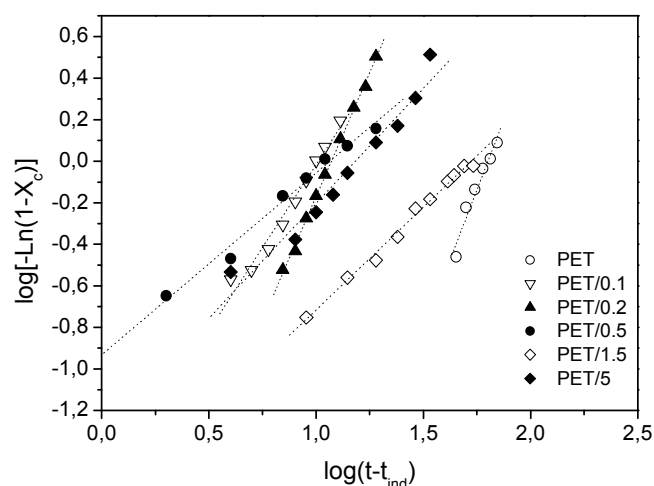


Figura III.8. Ajustes de Avrami para experimentos de cristalización isoterma de nanocompuestos de PET/CNT.

Los valores de  $k$  y  $n$  obtenidos de la ordenada en el origen y de la pendiente de los ajustes, respectivamente, se resumen en la tabla III.1.

| muestra | k                    | n    |
|---------|----------------------|------|
| PET     | $1.15 \cdot 10^{-3}$ | 2.68 |
| PET/0.1 | $2.45 \cdot 10^{-2}$ | 1.59 |
| PET/0.2 | $2.82 \cdot 10^{-3}$ | 2.38 |
| PET/0.5 | $9.5 \cdot 10^{-2}$  | 0.87 |
| PET/1.5 | $1.99 \cdot 10^{-2}$ | 0.98 |
| PET/5   | $4.89 \cdot 10^{-2}$ | 1.1  |

Tabla III.1. Índices y exponentes de Avrami obtenidos para la cristalización de PET/SWCNT

Un importante parámetro a la hora de describir la cinética de cristalización es el denominado *tiempo medio de cristalización* ( $t_{1/2}$ ), que se puede considerar como aquél para el que la cristalinidad alcanza la mitad de su valor final. Tomando como referencia este valor es posible comparar la velocidad del proceso para las diferentes muestras, como se muestra en la figura III.9., donde se representa en función de la concentración de nanotubos.

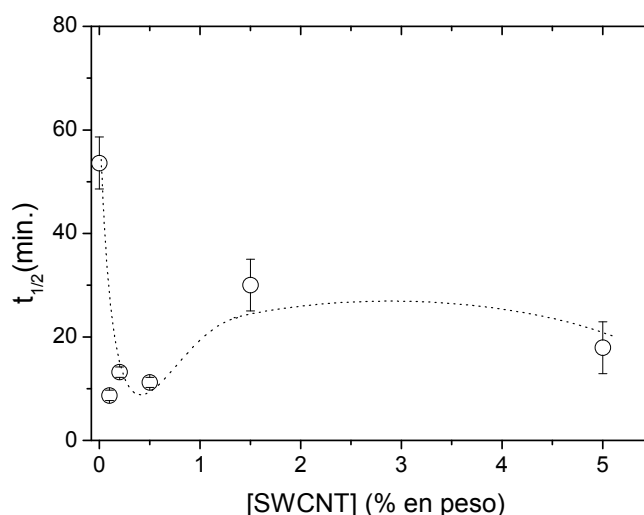


Figura III.9. Tiempos medios de cristalización en función de la concentración de nanotubos.

Los resultados muestran que la presencia de nanopartículas disminuye notablemente el valor de  $t_{1/2}$ . Hay que señalar que existe una tendencia a aumentar el valor de los tiempos medios de cristalización de los nanocompuestos a medida que se incrementa la cantidad de nanotubos presentes en la matriz, siendo este efecto máximo para una concentración de nanotubos de carbono del 1.5% en peso.

El incremento en la cinética de cristalización en los materiales nanocompuestos se puede explicar mediante el efecto nucleante que ejerce la fase de refuerzo. Existen diversos trabajos que demuestran la capacidad de diferentes tipos de nanotubos de carbono como agentes nucleantes, acelerando la cinética de cristalización de diferentes materiales poliméricos como PET<sup>9</sup>, polietileno<sup>10</sup>, PBT<sup>11</sup>, polipropileno<sup>12</sup> o polivinil alcohol<sup>13</sup>, entre otros. La mayor parte de estos estudios se han realizado mediante medidas de calorimetría diferencial de barrido y en ellos se puede observar un comportamiento general consistente en el desplazamiento del proceso de cristalización hacia mayores temperaturas al enfriar desde el fundido y en una disminución en el tiempo medio de cristalización. Hay que señalar, sin embargo, que existen también

estudios en los que se muestra un desplazamiento del proceso de cristalización hacia temperaturas menores según se enfría, alcanzando valores menores de cristalinidad, concluyendo, por estos motivos, que los nanotubos de carbono también pueden ejercer un efecto “antinucleante”<sup>14</sup>.

Un comportamiento que puede parecer anómalo, a priori, es el hecho de que un aumento en la cantidad de centros de nucleación no se traduzca en cinéticas más rápidas. La explicación de este hecho, que ha sido observado anteriormente por otros autores<sup>13,15,16</sup>, reside en que, si bien las nanopartículas actúan como agentes nucleantes, a su vez son responsables de que la cristalización se realice bajo condiciones de confinamiento, restringiendo la movilidad de las cadenas poliméricas y disminuyendo la tasa de crecimiento cristalino.

Por otro lado, las variaciones que se producen en los valores del exponente de Avrami para cada caso pueden relacionarse con diferentes mecanismos en la cinética de nucleación y crecimiento de los cristales. El valor de  $n=2.68$  encontrado para la matriz pura es ligeramente más bajo de lo que cabría esperar ya que, para estructuras esferulíticas, como es la morfología más habitual encontrada en este polímero<sup>17</sup>, los valores teóricos se sitúan entre 3 y 4. De cualquier modo, dependiendo del tiempo y las condiciones de cristalización, existen variaciones en los valores de  $n$  obtenidos para este polímero<sup>18,19</sup>. Más importante es el hecho de que la presencia de nanotubos induce diferencias en este parámetro y, por tanto, en los mecanismos de cristalización. Como se acaba de ver, la asignación de un valor de  $n$  a una morfología de cristalización concreta en este caso es complicada. Es cierto que existe una tendencia de acuerdo a la esperada, según la cual, el hecho de que la nucleación sea heterogénea induce una disminución en el valor del exponente  $n$ , que llega a bajar hasta valores menores de 1, condición en la que, según algunos autores, la cinética del proceso está dominada por la nucleación, como consecuencia de efectos de confinamiento derivados de la alta concentración de nanopartículas<sup>10</sup>.

Como se aprecia en las figuras III.5. y III.7. la presencia de nanotubos de carbono afecta tanto a la estructura de la matriz, provocando variaciones en los valores del largo espaciado, como al grado de cristalinidad alcanzado al final del proceso.

Los nanotubos, según se ha mostrado, actúan como agentes nucleantes. Esto es posible gracias a que sus paredes sirven como superficies sobre las cuales el polímero puede cristalizar más fácilmente<sup>20,21,22</sup>. Sano et al. observaron el crecimiento epitaxial de cristales poliméricos sobre láminas de grafito<sup>23</sup>. En este tipo de crecimiento, las

cadenas se colocan de forma paralela a la superficie nucleante y los cristales crecen, por tanto, perpendicularmente a la misma. Posteriormente se observó este hecho en la cristalización de diferentes tipos de polímeros sobre fibras de carbono<sup>24</sup> y trabajos más recientes muestran cómo los nanotubos de carbono inducen el mismo tipo de crecimiento cristalino en sus superficies, actuando como plantillas y generando estructuras denominadas de shish-kebab híbrido, donde el nanotubo actúa como shish y los cristales poliméricos, que crecen perpendicularmente a su superficie, como kebabs<sup>20,22,25,26,27</sup>. Según algunos modelos aplicados al crecimiento de polietileno<sup>28</sup>, las cadenas se orientan paralelamente a la superficie del nanotubo, formando un primer recubrimiento polimérico a partir del cual se produce el crecimiento posterior de los cristales.

Si bien es difícil, con los datos mostrados anteriormente, correlacionar los valores de  $n$  obtenidos con las morfologías explicadas, es posible que la disminución del valor del largo espaciado, obtenido en muestras con bajas concentraciones de nanotubos, se deba al hecho de que las nanopartículas presentes sirvan como plantilla para el crecimiento de los cristales, permitiendo un mejor empaquetamiento de las laminillas cristalinas y la consiguiente disminución del valor de  $L$ , para valores de cristalinidad similares. En las muestras con altas concentraciones, en cambio, se observa claramente cómo el valor de  $L$  aumenta hasta superar al de la matriz pura. No hay que olvidar que el largo espaciado es un valor estadístico que ofrece información sobre distancias entre dominios cristalinos. Al aumentar la cantidad de nanotubos, como ya se ha explicado, aumentan, teóricamente, los puntos de nucleación, sin embargo, aunque las superficies de los nanotubos presentes actúen eficientemente, el proceso de cristalización se ve fuertemente impedido por el confinamiento a que se ven sometidas las cadenas poliméricas. Este comportamiento permite explicar dos hechos: por un lado, la cristalinidad final disminuye claramente; por otro, los dominios cristalinos quedarán más alejados unos de otros, como consecuencia de esa imposibilidad de crecer, dándose, por tanto, un aumento del valor del largo espaciado.

### **III.1.2. Cristalización de nanocompuestos de PBT/SWCNT obtenidos mediante polimerización in situ.**

Empleando las mismas condiciones experimentales del estudio anterior se realizó el seguimiento de la cristalización en condiciones quiescentes para muestras de nanocompuestos preparadas mediante el método de polimerización in situ.

En este caso la matriz empleada fue el PBT. La muestra se mantuvo a una temperatura de 245 °C, superior a la de fusión del polímero (225 °C), durante 3 minutos y, a continuación, se enfrió (10 °C/s) para realizar la cristalización isoterma a una temperatura de 208 °C. Las concentraciones de nanotubos que se pueden emplear en el método de polimerización in situ son menores que las empleadas en la mezcla directa en fundido. Debido a la alta viscosidad que se alcanza con la adición de nanopartículas a la matriz polimérica y a las condiciones del reactor no se superó la concentración de 0.2% en peso de SWCNT.

La figura III.10. muestra la evolución temporal de los diagramas SAXS y WAXS obtenidos de forma simultánea durante el proceso de cristalización, para la muestra de PBT y los nanocompuestos con 0.01 y 0.2 % en peso de nanotubos de carbono, representando la intensidad de radiación dispersada,  $I(q)$ , en función del vector de dispersión  $q$ , después de corregir los mismos por las fluctuaciones de intensidad y de realizar la substracción del portamuestras vacío.

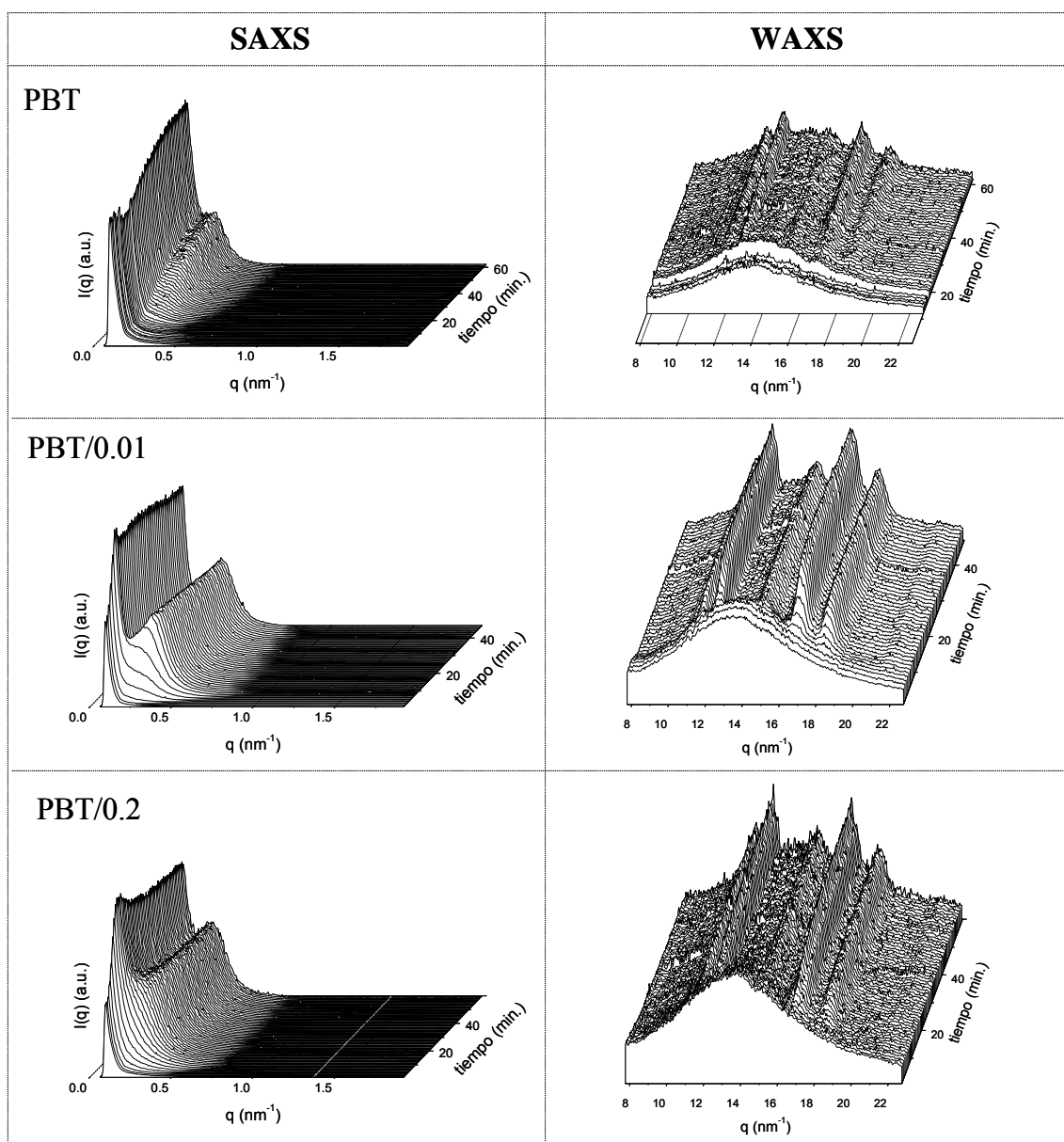


Figura III.10. Evolución temporal de los diagramas de SAXS (izquierda) y WAXS (derecha) durante el proceso de cristalización quiescente para el PBT y sus nanocompuestos.

El comportamiento observado en la figura III.10. es similar al encontrado para los nanocompuestos de PET/SWCNT preparados mediante mezcla directa en fundido, con la aparición de un máximo en SAXS relacionado con el largo espaciado del PBT y la superposición de los picos cristalinos al halo amorfo en los diagramas de WAXS a medida que se desarrolla el proceso.

La figura III.11. permite comparar los difractogramas obtenidos al finalizar el proceso de cristalización. Nuevamente se aprecian claras diferencias en las intensidades de los picos de Bragg para las diferentes muestras. La posición de los máximos de



difracción indica que la estructura cristalina se corresponde con la fase  $\alpha$  del sistema triclinico en que el polímero tiene más tendencia a cristalizar<sup>29</sup>. Los índices de Miller de las principales reflexiones cristalinas se señalan en la figura.

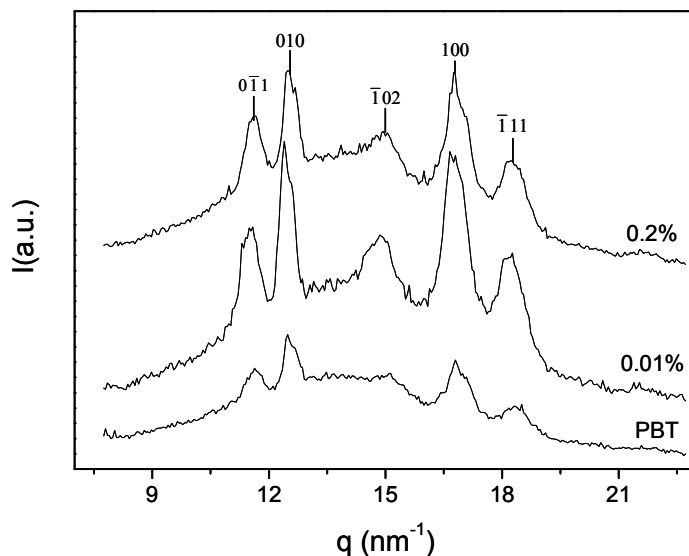


Figura III.11. Diagramas de WAXS obtenidos al final del proceso de cristalización para las diferentes muestras estudiadas. Se indican los principales planos cristalográficos.

Siguiendo el mismo procedimiento de análisis que en la sección anterior para el evaluar los diagramas de dispersión de rayos X a ángulo bajo, es posible seguir la evolución del largo espaciado, mostrada en la figura III.12.

Esta evolución, para las distintas muestras, reproduce el comportamiento observado para los nanocompuestos basados en PET. El valor del largo espaciado disminuye a medida que avanza el proceso de cristalización, si bien, esta disminución es mucho más marcada en el inicio de la cristalización de los materiales nanocompuestos. Finalmente, alcanza valores de unos 26 nm en el caso de la matriz pura, mientras que el valor reflejado para los materiales nanocompuestos es significativamente menor, llegando a situarse por debajo de los 20 nm cuando la concentración de nanotubos es de un 0.01% en peso.

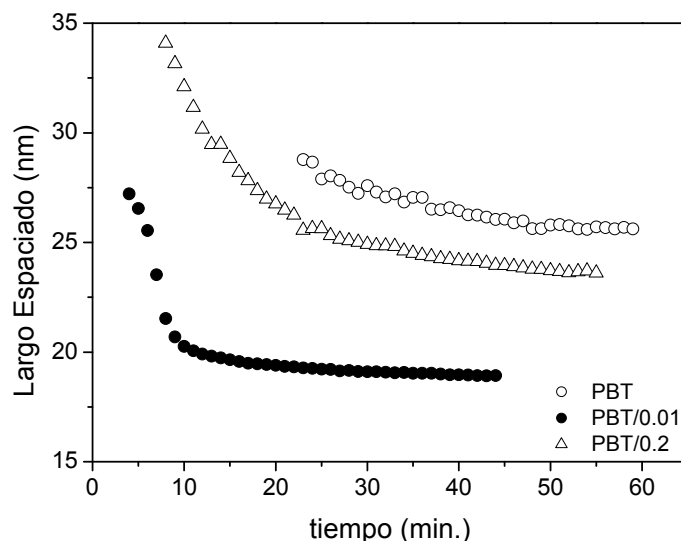


Figura III.12. Desarrollo del largo espaciado durante el proceso de cristalización para las diferentes muestras de nanocompuestos de PBT/SWCNT estudiadas.

Para el estudio de la cristalinidad se ha empleado el mismo método propuesto anteriormente, descomponiendo los diagramas de WAXS en sus diferentes contribuciones. En la figura III.13. se puede seguir la evolución de la cristalinidad en función del tiempo de cristalización.

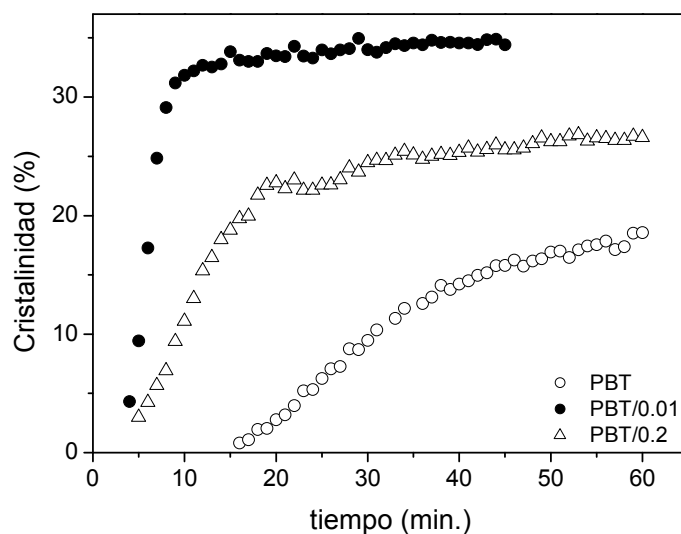


Figura III.13. Evolución de la cristalinidad calculada mediante el método de separación de picos cristalinos para diferentes muestras de nanocompuestos de PBT/SWCNT.

El desarrollo de la cristalinidad muestra nuevamente un comportamiento sigmoideal, con tiempos de inducción muy cortos en el caso de los nanocompuestos y un rápido desarrollo del proceso de cristalización primaria, mucho más lento y sostenido en el caso de la matriz de PBT que, de hecho, parece no alcanzar el plató final del proceso.

Los valores de cristalinidad, en este caso, son claramente superiores en el caso de las muestras que contienen nanopartículas. De hecho, la muestra que contiene un 0.01% en peso de SWCNT alcanza una cristalinidad superior al 30%, prácticamente el doble que la alcanzada por la matriz pura.

Como en la sección anterior, se ha recurrido a un estudio de la cinética de cristalización basado en el modelo de Johnson-Mehl Avrami. La figura III.14. muestra los ajustes al modelo para las diferentes muestras estudiadas obtenidos para los puntos iniciales del proceso de cristalización primaria.

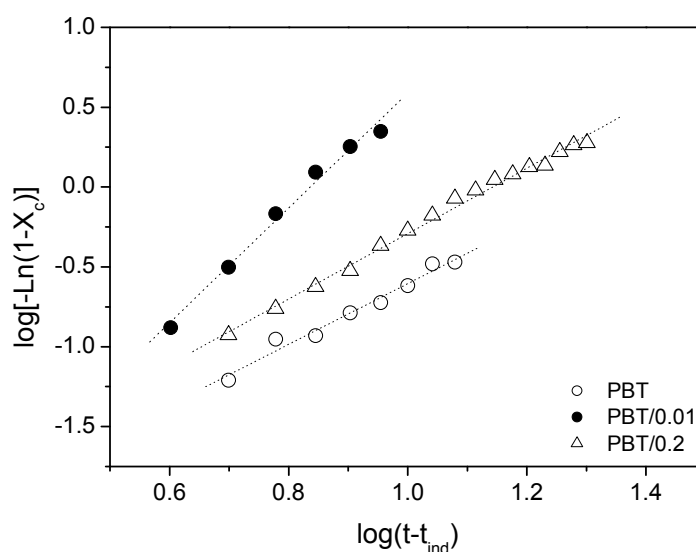


Figura III.14. Ajustes de Avrami para experimentos de cristalización isoterma de nanocompuestos de PBT/SWCNT.

De la pendiente y ordenada en el origen obtenemos los valores de  $n$  y  $k$  que se recogen en la tabla III.2.

| muestra  | $k$                  | $n$  |
|----------|----------------------|------|
| PBT      | $4.57 \cdot 10^{-3}$ | 1.93 |
| PBT/0.01 | $1.93 \cdot 10^{-1}$ | 1.44 |
| PET/0.2  | $4.07 \cdot 10^{-2}$ | 1.38 |

Tabla III.2. Índices de Avrami obtenidos para la cristalización de PBT/SWCNT

Nuevamente se puede observar una disminución en el valor del exponente de Avrami de los nanocompuestos con respecto al obtenido para la matriz pura.

En la figura III.15 se representan los tiempos medios de cristalización calculados como aquellos para los que se alcanza el 50% del valor final de cristalinidad.

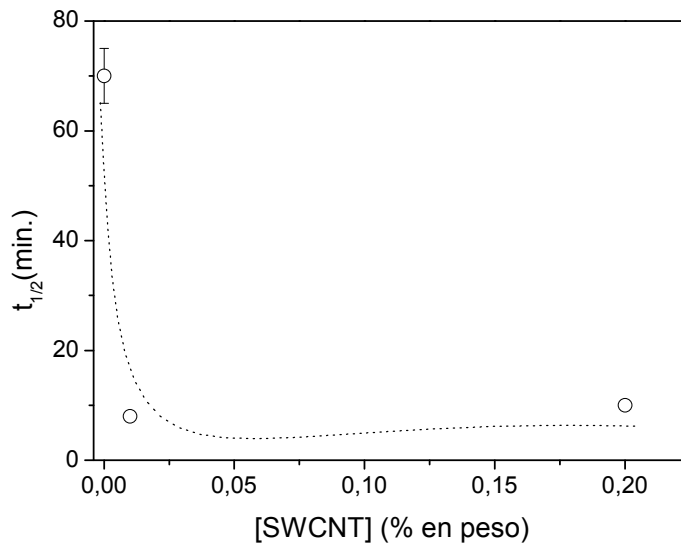


Figura III.15. Tiempos medios de cristalización calculados para nanocompuestos de PBT/SWCNT

Como se puede observar, las muestras que contienen nanotubos de carbono presentan tiempos de cristalización marcadamente inferiores al de la matriz de PBT. Además es posible apreciar una ligera ralentización de la velocidad de cristalización en la muestra que tiene una mayor concentración de nanotubos.

El valor del exponente de Avrami obtenido para la matriz pura, cercano a 2, es menor del esperado si las estructuras generadas durante el proceso tuviesen carácter esferulítico ( $n=3$ ). Algunos autores relacionan valores similares de este índice a una alta densidad de nucleación junto a un crecimiento truncado de las esferulitas<sup>30</sup>. El valor de  $n$  para los materiales nanocompuestos disminuye de acuerdo a lo esperado<sup>10,13</sup> aunque, de nuevo, la asignación de una morfología de crecimiento determinada a los valores de  $n$  obtenidos es complicada. Estudios previos realizados en los mismos sistemas objeto de este trabajo demuestran la presencia de estructuras de tipo shish-kebab en muestras obtenidas mediante moldeo por inyección<sup>26,27</sup>, resultado del mencionado efecto de plantilla que ejercen los nanotubos. Existen además trabajos de simulación que proponen la aparición de estructuras semejantes durante la cristalización isoterma de polietileno en presencia de nanotubos de carbono de pared múltiple<sup>28</sup>.

De acuerdo a lo anterior, los valores de  $n$  observados pueden ser el resultado de un compromiso entre el valor de  $n=2$ , esperado para un crecimiento de estructuras cristalinas bidimensionales (discos)<sup>8</sup> y la tendencia hacia un valor de  $n=1$  cuando la cinética de cristalización está dominada por la nucleación debido a efectos de cristalización confinada como consecuencia de la presencia del nanoaditivo<sup>10</sup>.

En el caso de los nanocompuestos de PBT/SWCNT el efecto nucleante de la fase de refuerzo queda reflejado no solamente en un aumento de la tasa de crecimiento cristalino, sino que afecta al grado de cristalinidad alcanzado, haciendo aumentar este valor considerablemente en comparación con la matriz pura.

La figura III.16. resume los valores de largo espaciado, cristalinidad y tiempos medios de cristalización obtenidos en los experimentos de cristalización quiescente para las dos series de nanocompuestos estudiados.

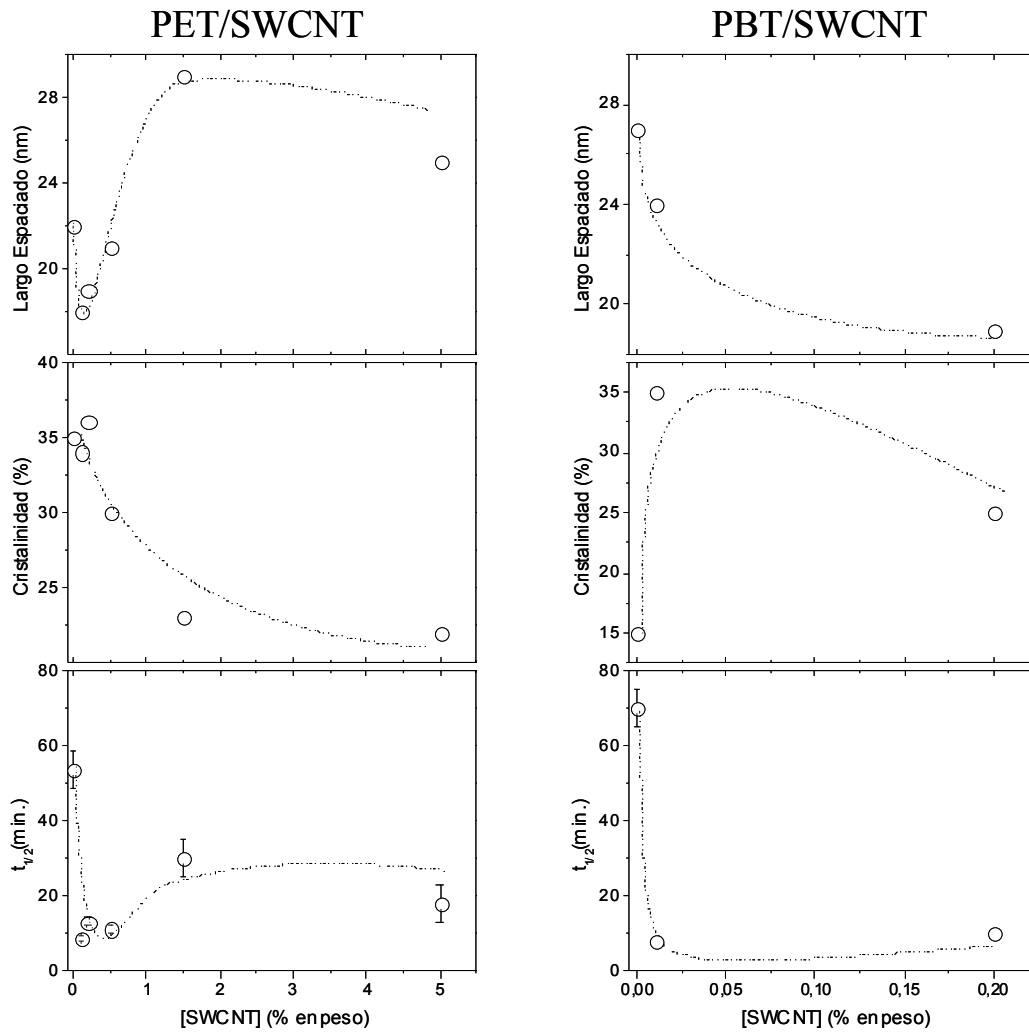


Figura III.16. Valores de largo espaciado, cristalinidad y tiempos medios de cristalización obtenidos de los experimentos de cristalización quiescente para los nanocompuestos de PET/SWCNT y PBT/SWCNT.

### III.2. Cristalización bajo flujo

El procesamiento de polímeros es el paso decisivo para la obtención final de un producto con unas propiedades concretas que lo hacen apto para unas determinadas aplicaciones. Durante el procesamiento no sólo cambia la forma, transformando la grana, el polvo o cualquiera de las variantes en que se puede encontrar el material de partida en un objeto determinado, sino que las características del procesamiento (condiciones de temperatura, tiempo, presiones ejercidas, etc.) influyen críticamente en la microestructura generada<sup>31,32</sup> y, por tanto, en las propiedades finales de esos materiales. Por ejemplo, los flujos a que se encuentran sometidas las cadenas poliméricas durante el proceso influyen en factores tales como las cinéticas de cristalización y la aparición de orientaciones<sup>33</sup>.

Bajo la acción de un flujo de fuerzas, las cadenas poliméricas tienden a orientarse de forma paralela al mismo. Algunas de esas cadenas pueden actuar como precursores de la cristalización, dando lugar a la generación de cristales orientados por crecimiento epitaxial, generando una morfología orientada característica<sup>34,35,36,37</sup>. Como se ha comentado anteriormente, la sola presencia de nanotubos de carbono también puede influir sobre este aspecto. Esta es la razón fundamental por la que durante el procesamiento de materiales nanocompuestos, los efectos que se mencionaban anteriormente se vean intensificados. En la obtención de estructuras cristalinas orientadas existe una competición entre la relajación de los precursores de orientación generados por el flujo y la cristalización a partir de los mismos<sup>37</sup>. Estudios realizados en probetas de PBT/SWCNT obtenidas mediante moldeo por inyección muestran una elevada orientación para los materiales compuestos que no se aprecia en la matriz pura<sup>27</sup>. Si los flujos son capaces de orientar a las cadenas poliméricas, el efecto que tiene sobre los nanotubos es, si cabe, más espectacular, puesto que estas nanopartículas no sufrirán el posterior proceso de relajación que sufren las cadenas de polímero y la orientación que mantienen quedará reflejada posteriormente en la morfología cristalina que inducen en la matriz. De esta forma, la presencia de nanotubos permite obtener, no sólo estructuras de morfología determinada con elevado grado de orientación, sino un mejor control de las mismas.

### III.2.1. Cristalización de nanocompuestos de PET/SWCNT sometidos a flujo elongacional mediante inyección en molde.

Como se verá a continuación, los nanotubos presentes en nanocompuestos de PET/SWCNT actúan como agentes nucleantes y de plantilla en la cristalización ocurrida en estas muestras durante el procesado. Un comportamiento análogo se ha podido observar anteriormente en muestras similares con una matriz de PBT<sup>27</sup>.

La figura III.17. muestra los diagramas de dispersión de rayos X obtenidos a ángulos bajos para dos muestras, inyectadas en molde, de PET y PET con un 0.1% en peso de nanotubos de carbono, obtenidas mediante el método de polimerización in situ. Las imágenes fueron obtenidas, a temperatura ambiente, en la línea de luz sincrotrón BM16 del ESRF de Grenoble (Francia)<sup>38</sup>, utilizando radiación sincrotrón con una longitud de onda de 0.9795 nm y un detector bidimensional MCCD situado a 3992 mm de la muestra. Según se recoge en la tabla II.1., las condiciones del procesado para ambas muestras son las mismas, sin embargo, se puede apreciar claramente el efecto que ha tenido la presencia de nanotubos de carbono durante el mismo. Por un lado, al observar el diagrama correspondiente a la matriz pura, aparece el típico diagrama de una muestra en estado amorfo, carente del anillo de difracción característico del largo espaciado debido al apilamiento de estructuras cristalinas del polímero. En cambio, la muestra que contiene esa pequeña cantidad de nanotubos de carbono lo presenta de forma clara, con una mayor concentración de la intensidad en la dirección de inyección. Es decir, durante el proceso de enfriamiento, la muestra reforzada ha sido capaz de cristalizar, con una orientación preferente, como consecuencia del poder nucleante de los nanotubos de carbono.

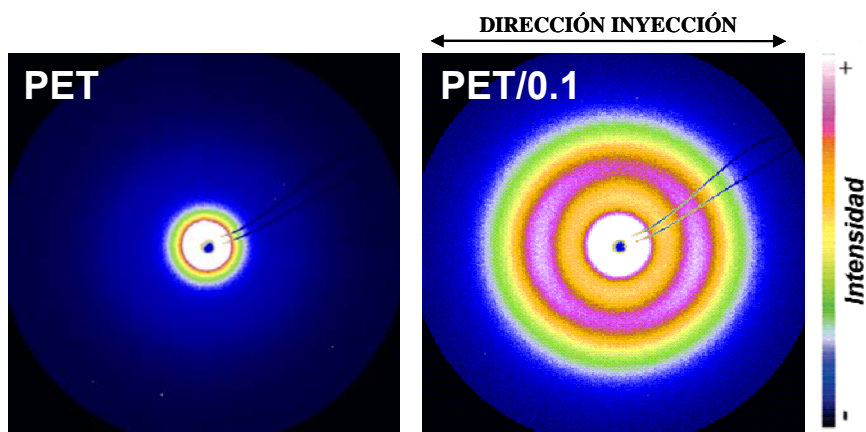


Figura III.17. Diagramas de SAXS obtenidos para dos muestras de PET (izq.) y PET/0.1 (dcha.) inyectadas en molde.

Mediante un análisis más detallado es posible obtener información sobre los parámetros morfológicos que presentan las probetas inyectadas, como el largo espaciado del polímero ( $L$ ) y la orientación presente en las mismas: fracción orientada ( $\Phi$ ) y función de orientación de Herman ( $f_2$ ), que, de forma básica, nos informan sobre la cantidad de material que se encuentra orientado y en qué dirección.

Para extraer información estructural de los diagramas bidimensionales de SAXS se obtienen los perfiles de intensidad dispersada frente al vector de dispersión,  $q$ , realizando una integración azimutal en toda la región angular, evitando la zona afectada por la presencia del “*beam stop*”. Como se puede ver en la figura III.18. sólo las muestras que contienen nanotubos de carbono presentan un máximo en las curvas, relacionado con el largo espaciado del polímero.

Para hallar el valor del largo espaciado se aplicó la ecuación II.1. después de calcular la posición del máximo de SAXS. Para ello se realizó la substracción del blanco medido durante los experimentos y, posteriormente, se ajustó la posición de dicho máximo mediante el empleo de curvas gaussianas. En este caso, y dado que existe una clara orientación, no se realiza la corrección de Lorentz que se había empleado anteriormente. Los valores de  $L$  así obtenidos son muy similares para las diferentes muestras, situándose en torno a los 13 nm independientemente de la cantidad de nanotubos presente.

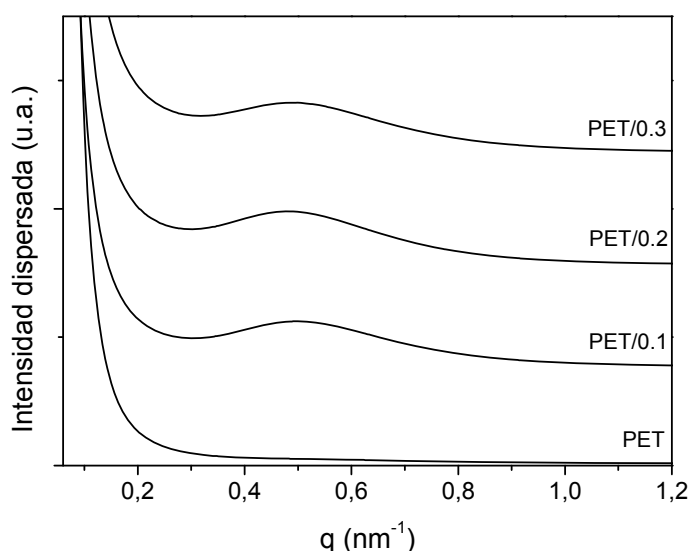


Figura III.18. Representación de la intensidad dispersada en función de  $q$  para las distintas muestras estudiadas. Las curvas han sido desplazadas verticalmente para facilitar la comparación entre ellas.



Si, en cambio, se realiza una integración radial, quedará patente la anisotropía que presentan las muestras que contienen nanotubos, como se puede apreciar en la figura III.19., donde se representa la intensidad dispersada en función del ángulo  $\varphi$ , medida para una sección ( $\Delta q$ ) centrada en el máximo de dispersión y en un rango que se sitúa entre  $90^\circ < \varphi < 180^\circ$ , de acuerdo con el esquema descrito en la figura III.20.

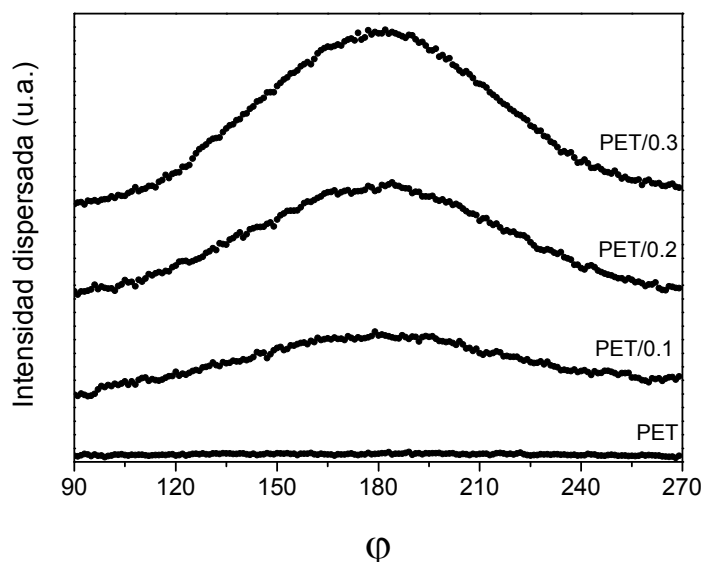


Figura III.19. Curvas de intensidad dispersada en función del ángulo azimutal para las distintas muestras estudiadas.

Como se puede observar en el caso de los nanocompuestos, la intensidad dispersada no se distribuye uniformemente, sino que tiende a concentrarse en la zona meridional, tomando esta dirección como aquella en la que se ha realizado la inyección del material para obtener la probeta (figura III.17.), indicando una clara orientación preferente de los dominios cristalinos del material. A pesar de que la muestra de PET no presenta largo espaciado, como ya se ha mencionado, se representa la intensidad dispersada para poder establecer una referencia con una dispersión isotrópica.

De acuerdo con la información que se puede extraer de la orientación que presentan los diagramas de SAXS se estudian dos parámetros:

#### Fracción orientada ( $\Phi$ ):

Este parámetro permite cuantificar la cantidad de material que ha cristalizado con una orientación preferente. Para ello se ha empleado un sistema de análisis

previamente desarrollado<sup>36</sup> que tiene en cuenta las contribuciones de las entidades que dispersan en dos regiones perpendiculares, centradas en el meridiano y ecuador del diagrama de SAXS. Por convenio se ha tomado la dirección meridional como aquella que coincide con la de la dirección de inyección durante el proceso de obtención de las probetas y como dirección ecuatorial, la perpendicular a ésta.

Para el estudio del diagrama de SAXS se divide éste en dos cuadrantes, representativos de la intensidad dispersada en el meridiano (centrado en el eje 0-180°) y ecuador (centrado en el eje 90°-270°), como se ve en la figura III.20.a. En cada uno de los cuadrantes se define una región de estudio, acotada en función del ángulo azimutal ( $45^\circ < \varphi < 135^\circ$  para el ecuador y  $135^\circ < \varphi < 225^\circ$  para el meridiano) y del vector de dispersión, centrando la zona de estudio en el máximo correspondiente al anillo de dispersión (figura III.20.a.). Mediante una primera integración radial realizada en esa zona de interés, se puede representar la intensidad dispersada en función del ángulo  $\varphi$  (figura III.20.b.). Una segunda integración permite obtener los valores de la intensidad total dispersada en cada una de las regiones, definiendo estos valores como  $I_{ec}$  e  $I_{mer}$  para intensidad de la radiación dispersada en el ecuador y meridiano, respectivamente, como se esquematiza en la figura III.20.b.

El parámetro de fracción orientada, obtenido de forma empírica, se define posteriormente como:

$$\Phi = \frac{I_{mer} - I_{ec}}{I_{mer} + I_{ec}} \quad \text{Ecuación III.4.}$$

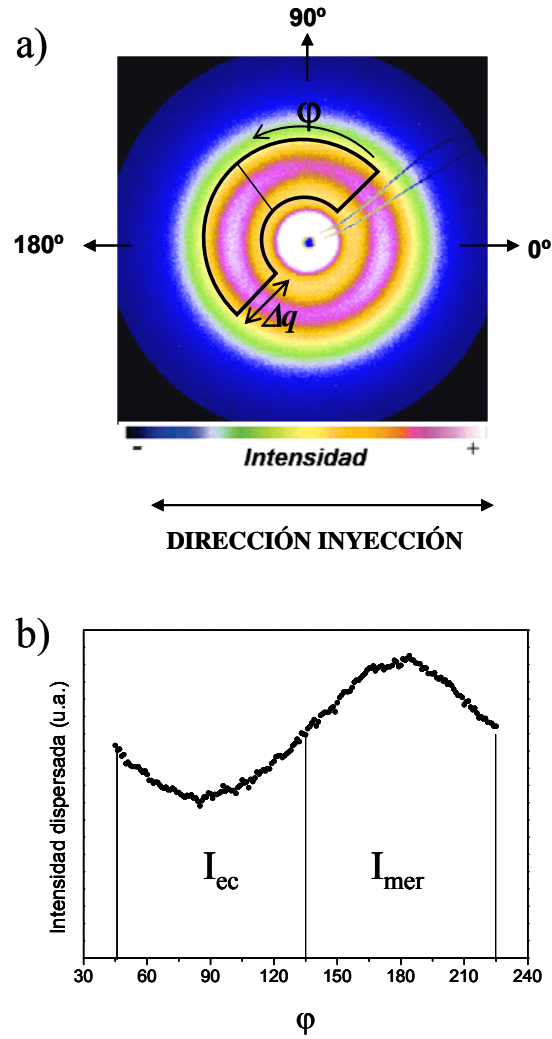


Figura III.20. Esquema desarrollado para el análisis de los parámetros de orientación (a). Dos regiones de interés, con una anchura y amplitud angular determinadas, se definen en cada cuadrante. Una primera integración radial permite obtener la intensidad dispersada en función del ángulo azimutal,  $\phi$  (b). Una segunda integración permite obtener los valores de intensidad total dispersada en cada una de las regiones de interés, definidas como  $I_{ec}$  e  $I_{mer}$ , a partir de los cuales, aplicando la ecuación III.5. se define el parámetro de fracción orientada ( $\Phi$ ).

La figura III.21. muestra las fracciones de material orientado calculadas según la ecuación III.4. en función de la concentración de nanotubos de carbono presente en cada una de las muestras.

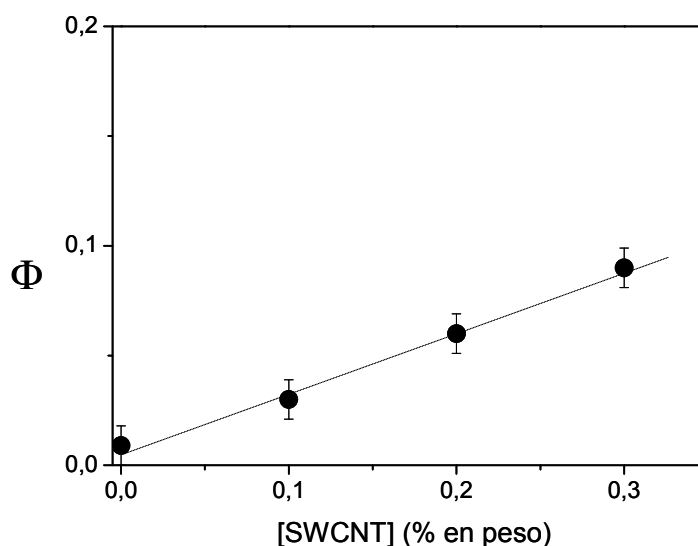


Figura III.21. Fracción orientada en función de la concentración de nanotubos de carbono para muestras de PET/SWCNT inyectadas en molde.

Como se aprecia en la gráfica, el valor de la fracción orientada de la matriz pura se puede considerar nulo. En los materiales nanocompuestos, en cambio, la cantidad de fracción orientada crece a medida que aumenta la concentración de fase de refuerzo. Esto quiere decir, de acuerdo con la definición del parámetro, que la intensidad no es dispersada uniformemente, sino que se concentra en la zona meridional, como consecuencia de una cristalización orientada de las laminillas cristalinas.

#### Función de Orientación de Herman ( $f_2$ ):

A pesar de que la función de orientación de Herman se emplea habitualmente para el estudio de la orientación de los anillos de Bragg característicos de los diagramas de WAXS, se ha demostrado que es un método de análisis efectivo para evaluar la orientación de anillos de SAXS, es decir, la orientación de las laminillas cristalinas<sup>39</sup>.

Esta función se describe como:

$$f_2 = \frac{3\langle \cos^2 \varphi \rangle - 1}{2} \quad \text{Ecuación III.5.}$$

siendo

$$\langle \cos^2 \varphi \rangle = \frac{\sum_{\varphi_i=0}^{90} I_i \sin \varphi_i \cos^2 \varphi_i}{\sum_{\varphi_i=0}^{90} I_i \sin \varphi_i} \quad \text{Ecuación III.6.}$$

donde  $I_i$  representa la intensidad dispersada para el ángulo azimutal  $\varphi_i$ . Para obtener una medida del error se realiza la integración utilizando porciones con diferentes anchuras (diferentes valores de  $\Delta q$ ). En este caso, se toman como ángulos inicial y final los correspondientes a valores de  $\varphi=90^\circ$  y  $\varphi=180^\circ$  respectivamente, para evitar la contribución del “*beam stop*”. Antes del cálculo se realiza una normalización de las curvas obtenidas, desplazando el mínimo a un valor de cero. La figura III.22. muestra los perfiles de intensidad dispersada en función del ángulo a partir de los que se calcula la función de orientación de Herman.

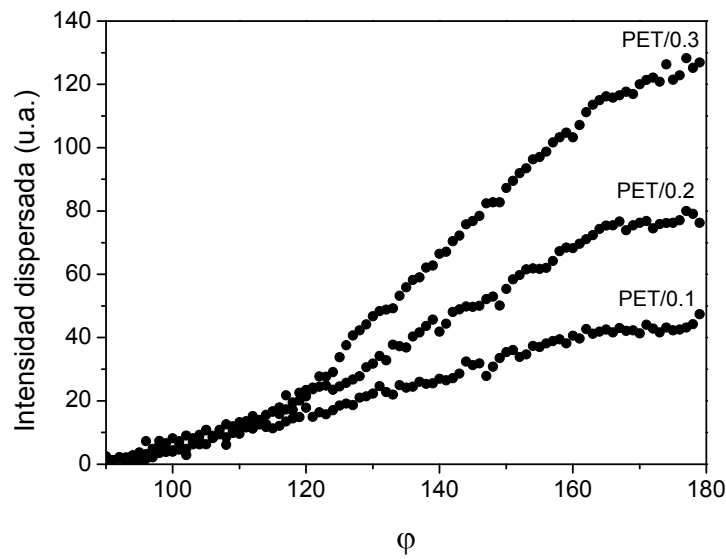


Figura III.22. Intensidad dispersada en función del ángulo azimutal obtenida en la región de estudio para hallar  $f_2$

De acuerdo con la geometría experimental y teniendo en cuenta que la dirección meridional es la que se ha escogido como eje de referencia, los valores de  $f_2$  esperados serían de 1, cuando la intensidad dispersada se concentrase en el meridiano, -0.5 si lo hiciese en el ecuador y 0 en el caso de que se distribuyese uniformemente, como resultado de una dispersión isotrópica.

La figura III.23. muestra los valores de la función de orientación para las diferentes muestras (el tamaño de los puntos es mayor que el error calculado).

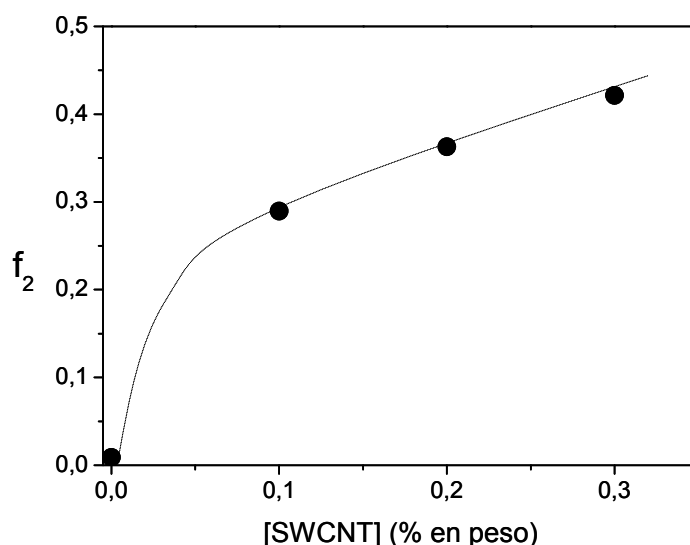


Figura III.23. Valores de la función de orientación de Herman calculada para las diferentes muestras de PET/SWCNT inyectadas en molde.

Esencialmente se puede observar que cuando la dispersión es isotrópica, como sucede con la muestra de PET, el valor de la función de orientación es cero. En cambio, cuando esta dispersión muestra anisotropía, la función de Herman sirve para determinar la orientación de las entidades que producen la dispersión de rayos X. De acuerdo con lo dicho anteriormente, los valores positivos que adquiere  $f_2$  en el caso de los nanocompuestos son el resultado de una concentración de la intensidad dispersada en la zona meridional del diagrama de SAXS y, por tanto, indican una disposición perpendicular de los agentes dispersantes respecto a la dirección de referencia, en este caso la del flujo de inyección.

Los resultados obtenidos demuestran la capacidad de los nanotubos de carbono para facilitar la cristalización, actuando como efectivos agentes nucleantes. Como se ha demostrado, en las condiciones de procesado el proceso de enfriamiento es suficientemente rápido para impedir la cristalización de la matriz pura, sin embargo, no impide la cristalización de los materiales nanocompuestos.

Además, se puede observar claramente el efecto de plantilla que estas nanopartículas ejercen sobre la cristalización del PET. Durante el proceso de inyección, los nanotubos, debido a su alta relación de aspecto, tienden a orientarse paralelamente al

flujo generado. Posteriormente se produce el crecimiento de laminillas cristalinas, dando lugar a los patrones de dispersión anisotrópicos que se han observado, originados por laminillas cristalinas que crecen de manera perpendicular al eje de los nanotubos de carbono, generando estructuras denominadas de shish-kebabs híbridos.

El hecho de que el valor de fracción orientada crezca con la concentración de nanotubos se debe, principalmente, a que aumenta la superficie disponible de agente nucleante, orientando el crecimiento de una mayor cantidad de material.

También se observa que la orientación aumenta con la cantidad de nanotubos. Hay que señalar que la viscosidad de las diferentes muestras se va haciendo más grande a medida que se incrementa la concentración de nanopartículas. De hecho, con las condiciones de polimerización empleadas, la más alta concentración que se ha podido alcanzar es ese 0.3% en peso. Este aumento de la viscosidad puede explicar el hecho de que durante el proceso de inyección, la orientación de los nanotubos de carbono sea más efectiva y, por tanto, más activa en la orientación final de las laminillas.

### **III.2.2. Cristalización de nanocompuestos de PBT/SWCNT bajo un flujo de cizalla.**

El proceso de solidificación, ya sea mediante vitrificación o cristalización, que involucra el procesado tanto de polímeros como de materiales compuestos, partiendo del estado fundido, puede dar lugar a importantes variaciones en la nanoestructura de los materiales obtenidos. Estas variaciones pueden ser críticas, ya que influyen directamente sobre las propiedades<sup>21,34-37</sup>. En general, durante el procesado es difícil separar la influencia que tienen los flujos, ya sean elongacionales o de cizalla, del efecto de los complejos gradientes térmicos que pueden aparecer, por ejemplo, entre la muestra y el molde.

Para poder realizar un estudio sobre la influencia de ambos efectos de manera independiente se hace necesario el uso de una celda de cizalla o de un reómetro, junto con una correcta elección de las condiciones de temperatura, deformación y cizalla empleadas durante el experimento<sup>34-36</sup>.

Experimentos de este tipo fueron realizados en la línea de luz sincrotrón ID2<sup>40</sup> del ESRF de Grenoble (Francia) en muestras de nanocompuestos de PBT/SWCNT obtenidas mediante polimerización in situ. Con estos materiales se prepararon películas de unas 100  $\mu\text{m}$  de espesor mediante moldeo por compresión. Las condiciones de preparación se detallan en la tabla II.3.

La figura III.24. muestra el esquema experimental utilizado durante las medidas:

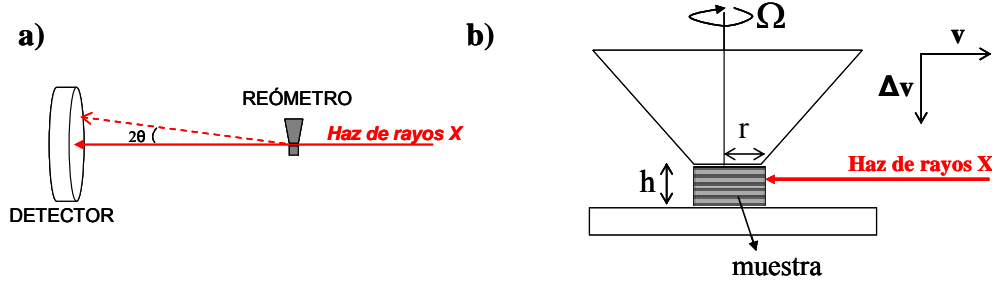


Figura III.24. Esquema experimental empleado en la línea ID2 del ESRF (a) y detalle del portamuestras y de la geometría experimental (b)

En la figura III.24.a. se puede observar la disposición de los elementos empleados durante las medidas. La distancia entre muestra y detector fue de 2640 mm. Para la recogida de los diagramas de SAXS se empleó un detector bidimensional (cámara CCD, FReLoN. Kodak), que permite tiempos de adquisición de tan sólo 0.1 segundos, con un tiempo entre imágenes de 10 segundos. La longitud de onda de la radiación se fijó en 0.1 nm, con un tamaño de haz aproximado en la posición de la muestra de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ .

En la misma figura (III.24.b) se muestra más en detalle el portamuestras utilizado. Para la aplicación de cizalla se empleó, en este caso, un reómetro (RS300, Haake)<sup>41</sup> modificado de manera que un cono truncado, de 3 mm de diámetro, queda acoplado al final del cilindro encargado de generar la cizalla. El espacio que queda entre el cono y la base, de unas 600  $\mu\text{m}$ , se rellenó apilando fragmentos circulares de las películas preparadas por prensado, obtenidos mediante un troquel de forma y medida adecuadas, hasta completar el volumen, como se esquematiza en la figura.

Con estas condiciones, el valor máximo de tasa cizalla ( $\dot{\gamma}$ ) aplicado a la muestra es

$$\dot{\gamma} = \frac{r}{h} \Omega \quad \text{Ecuación III.8.}$$

donde  $\Omega$  es la velocidad angular, que varía para los diferentes experimentos realizados, para aplicar tasas de cizalla máxima de entre 0 y  $20 \text{ s}^{-1}$ .



Otro parámetro a tener en cuenta es la deformación de cizalla ( $\gamma$ ), que se define como:

$$\gamma = \dot{\gamma} t \quad \text{Ecuación III.9.}$$

donde  $\dot{\gamma}$  es la tasa de cizalla máxima y  $t$  es el tiempo que se aplica. Durante la realización de esos experimentos este valor se mantuvo constante e igual a una deformación calculada en un 2000 % para todos los casos.

Como se puede observar en la figura III.24.b., la disposición experimental no es la habitualmente usada en experimentos de dispersión de rayos X, donde, generalmente, el haz de rayos X incide perpendicularmente al plano de muestra. En nuestro caso, la geometría hace que se obtenga una medida promedio de la cizalla aplicada a lo largo del camino que recorre el haz a través de la muestra. La cizalla será máxima en el borde de la muestra y tendrá un valor de cero en el eje central de la misma. Sin embargo es conveniente emplear esa geometría, como se verá a continuación.

Durante la preparación de las muestras por prensado, la alta relación de aspecto de los nanotubos de carbono hace que tiendan a adoptar una disposición paralela a la de las superficies del film, de manera que esta orientación preferencial de las nanopartículas repercutirá posteriormente en la orientación del polímero durante el proceso de cristalización.

Para ilustrar este aspecto basta con fijarse en la figura III.25. En ella se muestran los diagramas de SAXS obtenidos al final del proceso de cristalización quiescente de dos muestras de PBT con un 0.1% en peso de nanotubos, variando la geometría de incidencia del haz de rayos X sobre el plano de muestra. La cristalización se realizó en ambos casos a una temperatura de 208 °C. La primera imagen (figura III.25.a.) fue obtenida con una geometría donde el haz incide perpendicularmente al plano de muestra, mientras que en el segundo experimento (figura III.25.b) el haz incide de forma paralela a la superficie de la misma.

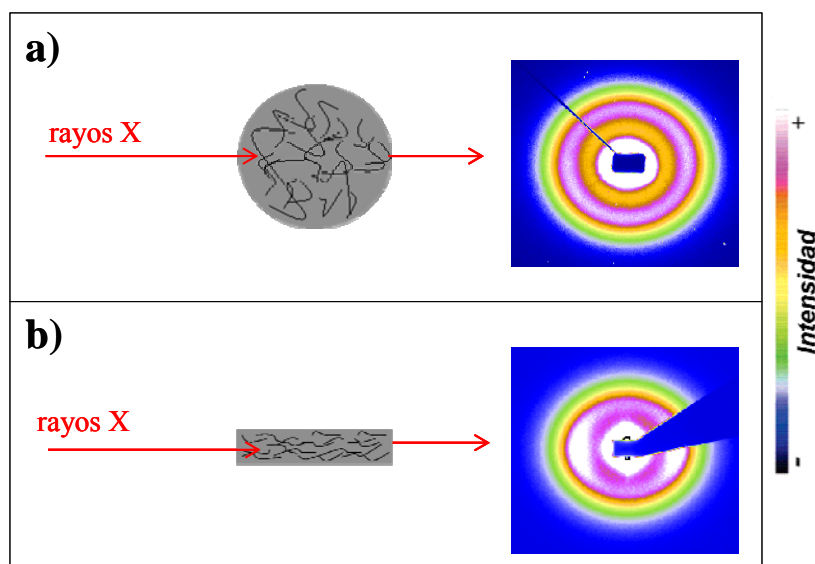


Figura III.25. Diagramas de SAXS obtenidos al final del proceso de cristalización isoterma de muestras De PBT/0.1 con el haz incidiendo de forma perpendicular al plano de muestra (a) o paralela (b). Se esquematiza la disposición que adoptan los nanotubos de carbono.

Como puede observarse, el patrón de dispersión que se recoge cuando el haz incide perpendicularmente muestra un anillo de difracción isotrópico, característico del largo espaciado del polímero. En cambio, cuando se varía la geometría experimental y se hace incidir al haz de forma paralela al plano de muestra, aparece un anillo de difracción que muestra una clara orientación, correspondiéndose ésta al crecimiento orientado de las laminillas poliméricas como consecuencia del efecto plantilla que ejercen los nanotubos. Sólo la nueva geometría muestra-haz empleada permite tener acceso a esta información.

Otro aspecto importante, como se ha mencionado anteriormente, son las condiciones experimentales. La figura III.26. describe esquemáticamente los distintos protocolos que se han seguido para el estudio de la cristalización bajo cizalla de estos nanocompuestos.

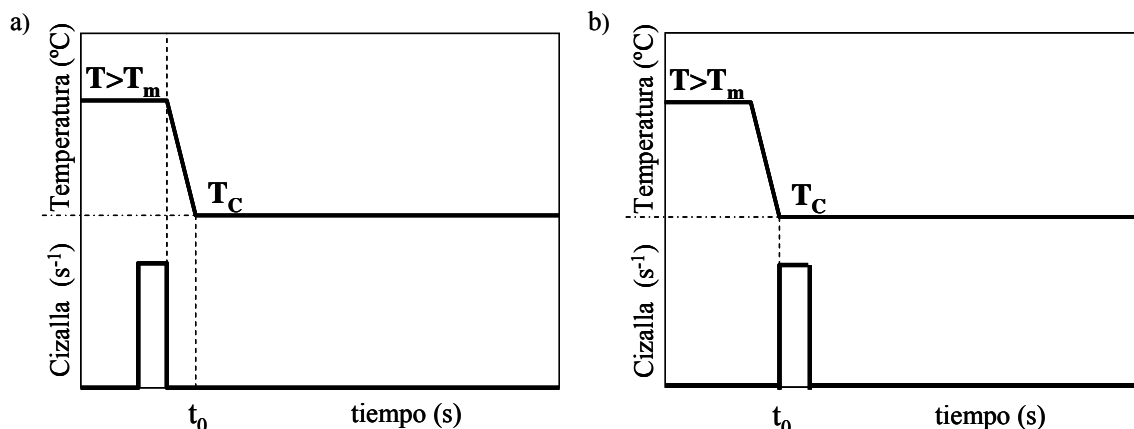


Figura III.26. Protocolos empleados durante los experimentos. (a) CTF: la cizalla es aplicada mientras la muestra se encuentra en estado fundido y posteriormente se baja hasta  $T_c$ . (b) CTC: la cizalla se aplica una vez la muestra ha alcanzado la temperatura de cristalización.

En condiciones de cizalla aplicada a temperatura de fusión (CTF), figura III.26.a., inicialmente se procede a la fusión de la muestra a una temperatura de 240 °C, superior a la  $T_m$  del material. Las condiciones se mantienen durante unos minutos para borrar la memoria térmica del material. A esta temperatura se procede a aplicar la cizalla. Inmediatamente después, y a una velocidad de 10 °C/s, la muestra es enfriada hasta la temperatura de cristalización ( $T_c$ ) a la que se realizará el experimento, momento en el que se empiezan a recoger los diagramas de SAXS para seguir el proceso de cristalización. Bajo las condiciones descritas anteriormente, los procesos de flujo y cristalización son eficazmente separados<sup>42</sup>.

En condiciones de cizalla aplicada a temperatura de cristalización (CTC), figura III.26.b., se procede a la fusión de la muestra a 240 °C, manteniendo esas condiciones el tiempo suficiente para prevenir los efectos de la memoria térmica. Posteriormente se baja la temperatura hasta la  $T_c$ . Una vez alcanzada la temperatura de cristalización se aplica la cizalla y se inicia el seguimiento del proceso.

En ambos casos la temperatura de cristalización ha sido de  $T_c = 208 \pm 0.05$  °C. Dicha temperatura se encuentra en la denominada región de subenfriamiento bajo, y se eligió en base a estudios de cristalización bajo cizalla previamente realizados sobre matrices de PBT<sup>36</sup>.

Las tasas de cizalla aplicadas fueron 0, 5, 10 y 20 s<sup>-1</sup>, durante tiempos de 0, 4, 2 y 1 segundos, respectivamente, para mantener una deformación constante e igual al 2000 % en todos los casos.

### Cristalización de nanocompuestos de PBT/SWCNT en condiciones quiescentes

A pesar de que experimentos similares se presentaron en la sección anterior, merece la pena mostrarlos bajo unas condiciones diferentes de incidencia del haz de rayos X sobre las muestras, que permiten, como ya se ha comentado, obtener información sobre la orientación presente en las muestras no accesible a través de la disposición más habitual.

La figura III.27. muestra los diagramas de SAXS obtenidos al inicio y final del proceso de cristalización de dos muestras en condiciones quiescentes a  $T_c=208\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Una de las muestras corresponde a la matriz pura, presentada anteriormente, y la otra a la matriz reforzada con un 0.1% en peso de nanotubos. Además de las imágenes bidimensionales se representa la evolución de la intensidad dispersada, azimutalmente integrada, en función del vector de dispersión.

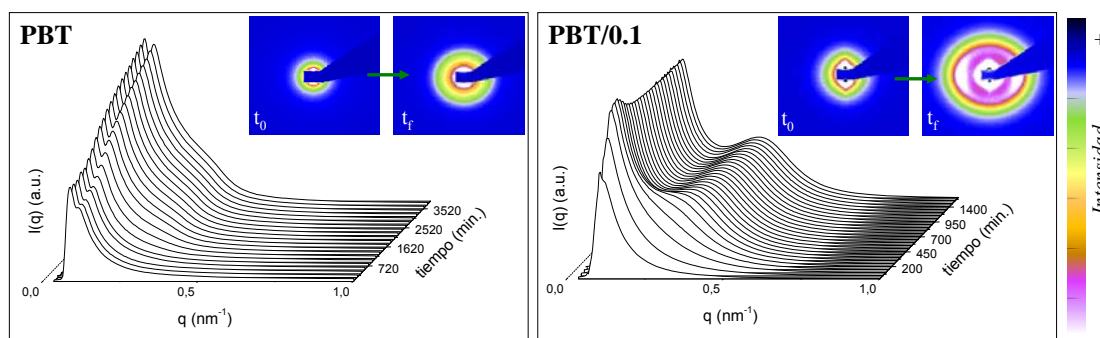


Figura III.27. Diagramas de SAXS de los momentos inicial y final de la cristalización quiescente de PBT y PBT/0.1. En la parte inferior de cada figura se representa la evolución de la intensidad dispersada en función del vector de dispersión.

Como se puede ver en los diagramas de SAXS, es indudable que la cristalización en el nanocompuestos se produce con un elevado grado de orientación, como se desprende de la clara anisotropía que presenta el anillo de difracción al final del proceso, a pesar de que se realice sin la aplicación de cizalla. Esto muestra el efecto de plantilla que ejercen los nanotubos en la cristalización del polímero, previamente orientados durante el proceso de prensado.

En la figura III.28. se presentan una serie de gráficas que permiten comparar la evolución de la fracción de material orientado y la función de orientación durante el proceso de cristalización de las dos muestras. Para el estudio de la cinética de

cristalización se define una nueva magnitud: la Intensidad Integrada Relativa. Dicha magnitud se obtiene a partir de la integración de la intensidad dispersada en todo el rango de  $q$ , obteniendo un valor de la intensidad total dispersada para cada imagen. Posteriormente se sustrae el valor obtenido para  $t=0$  y se normaliza al valor final de intensidad alcanzado. El esquema empleado para obtener los valores de fracción orientada y función de Herman se presentó en la figura III.20.

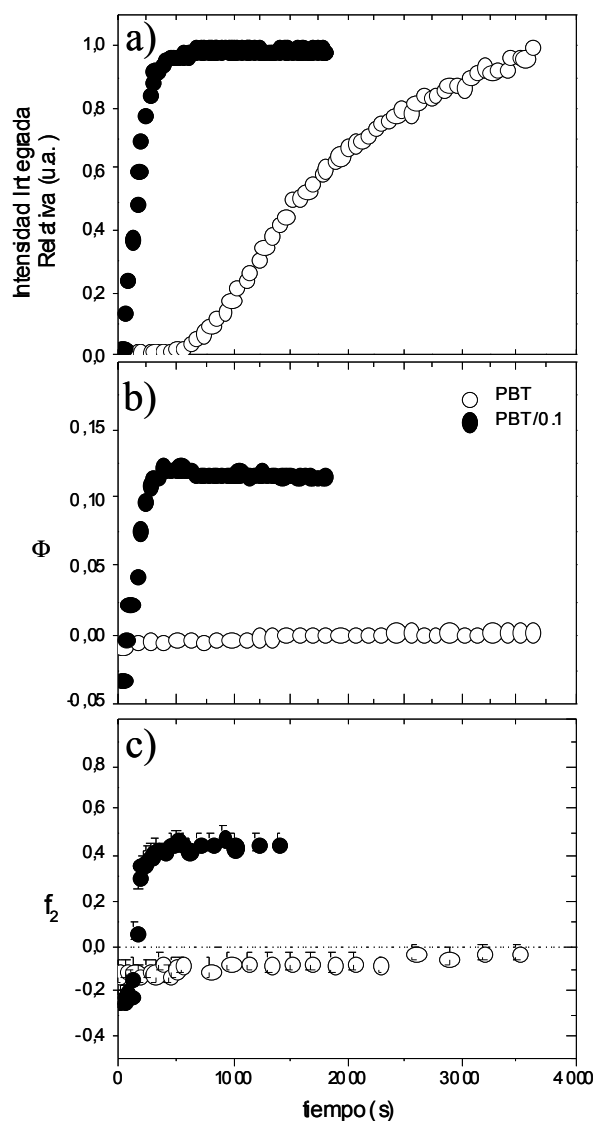


Figura III.28. Representación de la evolución de la intensidad integrada relativa (a), fracción orientada (b) y función de Herman (c) para muestras de PBT y PBT/0.1 cristalizadas en condiciones quiescentes.

Mediante un seguimiento de la intensidad integrada relativa se muestra nuevamente el incremento en la velocidad de crecimiento que presentan los

nanocompuestos respecto a la matriz pura como consecuencia del efecto nucleante de los nanotubos.

Más interesante es el análisis de los parámetros relacionados con la orientación. Como se puede observar, el valor de fracción orientada para la muestra que contiene nanopartículas es mucho mayor que el obtenido para la matriz pura, prácticamente cero; todo ello a pesar de realizar la cristalización en condiciones quiescentes. En el caso de la muestra compuesta, en el momento inicial, el valor de ese parámetro es negativo y sufre una evolución a lo largo del proceso hacia valores positivos. Esto se puede explicar por el elevado poder de dispersión de las nanopartículas presentes en la muestra. Como se había comentado, durante el proceso de prensado tienden a adoptar una disposición paralela a la superficie de la película. Esta disposición generará una concentración de la intensidad dispersada inicialmente en la zona ecuatorial del diagrama de difracción, como se aprecia en la figura III.27. A medida que avanza el proceso de cristalización, la intensidad dispersada por las laminillas cristalinas, que, como vemos, se concentra en la región meridional, compensa este efecto y provoca la evolución de  $\Phi$  hacia los valores positivos finalmente encontrados.

Estos datos coinciden con la lectura que se puede sacar de la evolución de la función de orientación. Los valores negativos iniciales se relacionan con una disposición paralela del agente dispersante respecto al eje de referencia. Los valores positivos finales, se relacionarán con una disposición perpendicular al mismo. De acuerdo con lo dicho anteriormente, relacionados con los nanotubos inicialmente y con las laminillas cristalinas en la parte final.

Los valores de los parámetros de orientación y la forma del diagrama de SAXS indican que los nanotubos provocan una cristalización orientada del polímero, compatible con el modelo de shish-kebab encontrado en otros trabajos.

### **III.2.2.a. Cristalización de PBT inducida bajo flujo de cizalla en condiciones CTF.**

A continuación se presentarán resultados que muestran la influencia de la cizalla en la cristalización de la matriz pura de PBT, tanto en su cinética y orientación (tiempos medios de cristalización, fracción orientada y función de Herman), como en su nanoestructura (largo espaciado).

La figura III.29. muestra la evolución de los diagramas de SAXS obtenidos en función del tiempo para dos muestras de PBT. Una de ellas cristalizada en condiciones quiescentes y la otra cristalizada después de la aplicación de una cizalla de  $10 \text{ s}^{-1}$ .

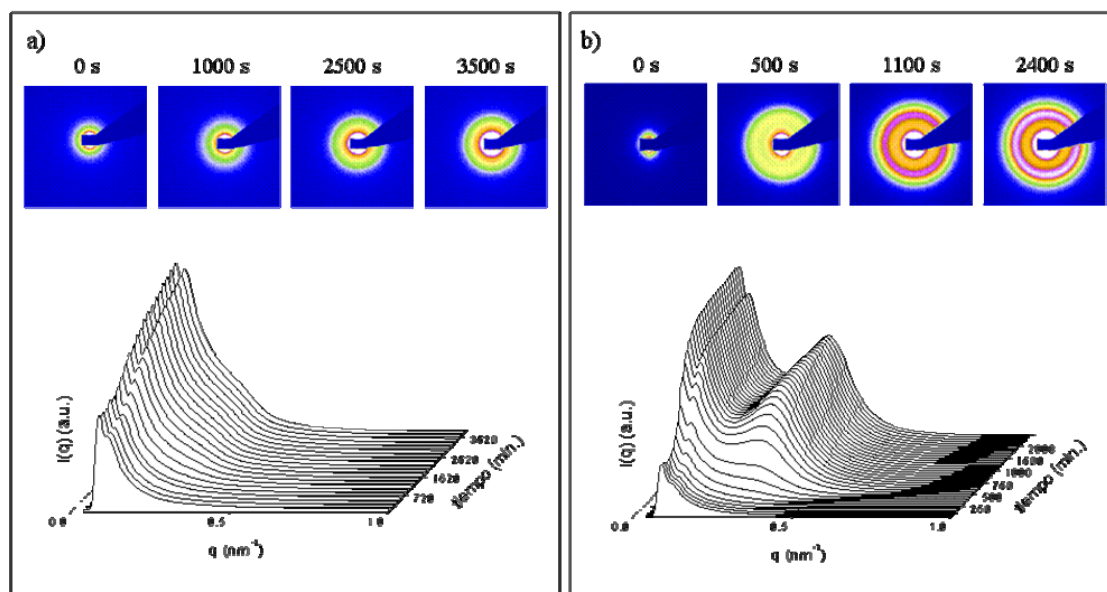


Figura III.29. Comparación de la evolución de los diagramas de SAXS de dos muestras de PBT cristalizadas isotérmicamente a  $208^\circ\text{C}$  en condiciones quiescentes (a) y tras una cizalla de  $10 \text{ s}^{-1}$  (b). La parte inferior de cada imagen muestra la evolución de la intensidad dispersada en función del vector de dispersión.

En la parte superior de cada imagen aparecen los diagramas de SAXS recogidos a lo largo del experimento para diferentes tiempos. En la parte inferior se representa la evolución de la intensidad total dispersada, integrada azimutalmente para obtener un perfil de dicha intensidad en función del vector de dispersión. Todas las imágenes fueron previamente corregidas mediante la sustracción de un blanco y normalizadas teniendo en cuenta la intensidad del haz primario.

Se puede observar cómo sólo en la muestra que ha sido sometida a cizalla se llega a definir claramente el anillo característico del largo espaciado, lo que se traduce en la aparición de un máximo resuelto en los diagramas unidimensionales. En la muestra que no ha sufrido cizalla no es posible apreciar la aparición de ese anillo y sólo en los diagramas unidimensionales es posible apreciar la existencia de un pequeño hombro, que no llega a evolucionar hasta transformarse en un máximo. Esto puede deberse a dos causas. Por un lado las condiciones experimentales: el largo espaciado es mayor, como se mostrará, en la muestra que no ha sido sometida a cizalla y, por tanto,

el ángulo de dispersión es menor, por lo que el máximo queda demasiado cerca del “*beam stop*”, oculto por la intensidad del haz directo. Por otro lado, el proceso de cristalización para esta muestra parece no concluir en el tiempo experimental empleado, por lo que, de cualquier forma, el anillo característico no quedará claramente definido.

La figura III.30, donde se representa la intensidad integrada relativa, permite comparar las cinéticas de los distintos experimentos llevados a cabo sobre la matriz de PBT.

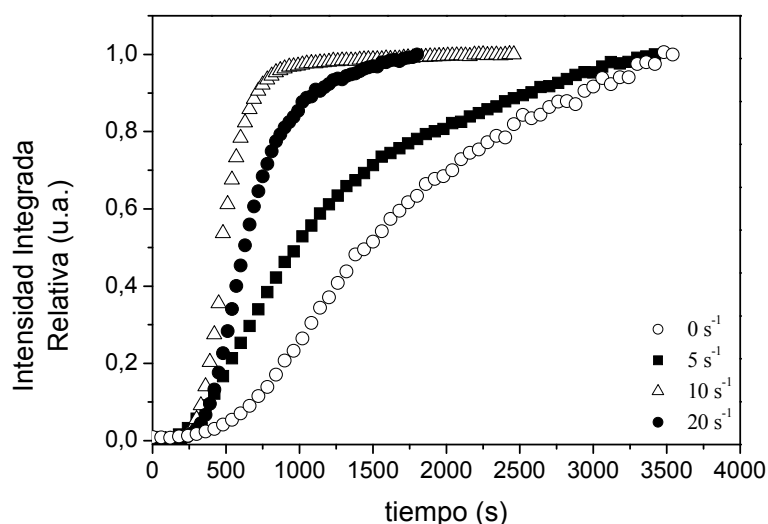


Figura III.30. Intensidad integrada relativa en función del tiempo de cristalización para las diferentes tasas de cizalla aplicadas.

En todos los casos se puede apreciar el perfil sigmoideal típico de la cristalización de polímeros. En los experimentos sin cizalla y con la cizalla más baja ( $5\text{s}^{-1}$ ) se observa que el proceso de cristalización no se completa en el tiempo experimental empleado, ya que no se llega a definir un plató al final del mismo.

Restringiéndose a la zona de cristalización primaria de los diagramas anteriores, se realizó un estudio sobre la cinética de los procesos siguiendo el modelo de Avrami. Los exponentes de Avrami ( $n$ ) obtenidos se detallan en la tabla III.3.

| $\gamma \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | $n$  |
|----------------------------------|------|
| 0                                | 2.79 |
| 5                                | 2.81 |
| 10                               | 4.2  |
| 20                               | 3.76 |

Tabla III.3. Exponentes de Avrami obtenidos para la cristalización de PBT bajo diferentes condiciones.



El estudio de los parámetros relacionados con la orientación de las muestras se realizó aplicando la misma estrategia empleada en la sección III.2.1.

La evolución de la fracción orientada en función del tiempo para las distintas cizallas aplicadas se presenta en la figura III.31.

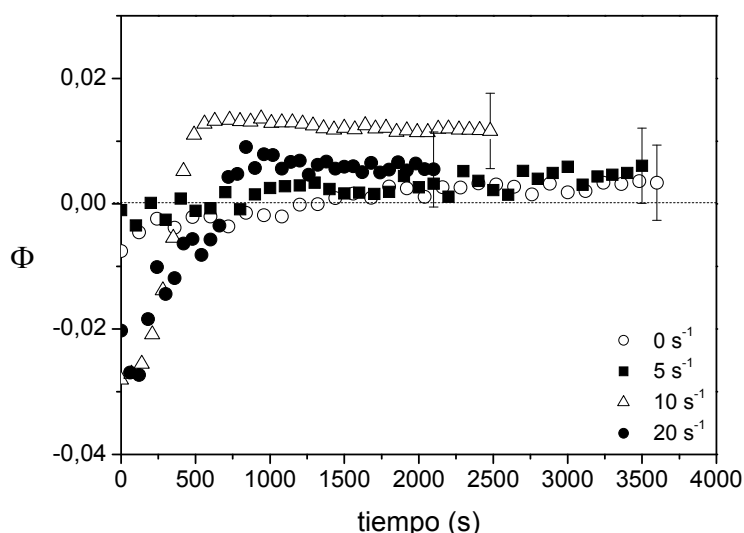


Figura III.31. Evolución de  $\Phi$  para las distintas cizallas aplicadas al PBT.

En la figura se puede observar cómo el valor de la fracción orientada para la muestra cristalizada en condiciones quiescentes y para aquella a la que se le ha aplicado la tasa de cizalla más baja permanece prácticamente constante e igual a cero. En cambio, las muestras a las que se ha aplicado una cizalla más intensa siguen una evolución diferente en función del tiempo, con valores negativos de  $\Phi$  al inicio del proceso que aumentan hasta alcanzar valores ligeramente positivos al final del mismo. Por claridad, solamente al final de cada curva se han colocado barras de error.

De acuerdo con la definición de este parámetro, en los experimentos donde la tasa de cizalla es más elevada, se genera un diagrama anisotrópico en los momentos iniciales, consecuencia de una concentración de la intensidad dispersada en la región ecuatorial. Dicha orientación se puede relacionar, como se verá a continuación, con una disposición de las entidades dispersantes a lo largo del eje meridional. Conforme se inicia y evoluciona el proceso de cristalización, la dispersión se hace isotrópica y el valor de la fracción orientada tiende a cero para, finalmente, alcanzar valores ligeramente positivos, con la intensidad concentrada en la región meridional.

La evolución de la función de orientación de Herman, calculada como se explicó en la sección III.2.1., se representa en función del tiempo para la cristalización quiescente y después de la aplicación de diferentes tasas de cizalla (figura III.32.).

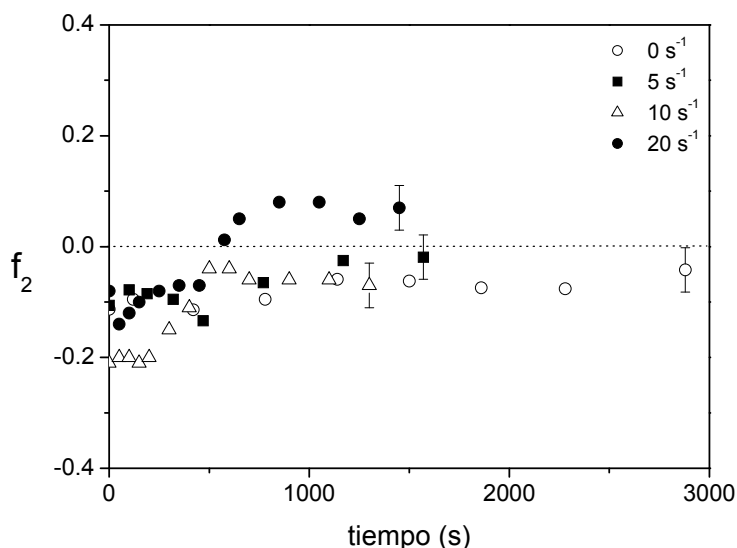


Figura III.32. Evolución de la función de Herman durante la cristalización de PBT bajo distintas condiciones de cizalla.

Como se puede observar, cuando se alcanza la temperatura de cristalización y comienza el experimento, la función de orientación se encuentra en valores ligeramente negativos. Sin embargo, a medida que el proceso de cristalización se desarrolla los valores tienden a cero o llegan a ser ligeramente positivos, como en el caso en el que se aplica una cizalla de  $20 \text{ s}^{-1}$ . Al igual que en el caso de la fracción orientada, estas variaciones se relacionan con el hecho de que, inicialmente, la dispersión sea ligeramente anisotrópica. De acuerdo con la lectura que se hace de  $f_2$ , los valores negativos iniciales se pueden atribuir a una disposición paralela al eje meridional de las entidades dispersantes, que, en este caso, se podrían asignar a la disposición que presentan las cadenas después de la aplicación del flujo, paralelas al mismo, junto a la presencia de microvacíos generados durante el mismo o como consecuencia de la disposición de las muestras en el portamuestras en el momento de realizar los experimentos. El valor de cero que tiende a obtenerse se debe a que las entidades dispersantes (en este caso las laminillas generadas durante la cristalización) existentes al final del proceso de cristalización carecen de una orientación claramente preferente.

Por otro lado, se estudia la influencia de la cristalización inducida bajo cizalla sobre la nanoestructura de polímero. La figura III.33. presenta la evolución del largo

espaciado en función del tiempo de cristalización para las muestras a las que se les ha aplicado cizalla.

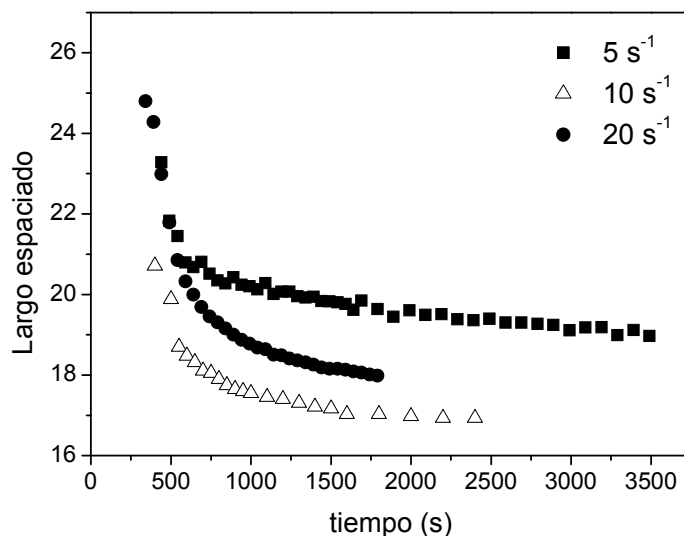


Figura III.33. Evolución del largo espaciado del PBT en función del tiempo para las distintas tasas de cizalla aplicadas .

El valor de  $L$  va disminuyendo a medida que avanza el proceso de cristalización, con un comportamiento mucho más marcado en los primeros estadios. Los valores que se observan al final del proceso son sensiblemente menores al encontrado para la matriz pura cristalizada en condiciones quiescentes. La evolución del largo espaciado para este último caso no se ha representado en la figura anterior ya que, como se mencionaba, el anillo de difracción queda pobremente definido, lo que impide realizar los ajustes necesarios con la precisión suficiente. Para obtener un valor de forma aproximada se ha realizado el ajuste sólo en el diagrama correspondiente al final del proceso de cristalización. El valor calculado a partir de dicho ajuste es de 24.6 nm, muy similar a los 26 nm de largo espaciado que se encontraron en el experimento de cristalización quiescente de la misma muestra descrito en la sección III.1.2, donde se empleaba una geometría muestra-haz diferente. Los valores del largo espaciado para las muestras sometidas a cizalla son sensiblemente menores, llegando a situarse por debajo de los 20 nm.

La figura III.34. resume los resultados obtenidos, mostrando los valores de tiempos medios de cristalización, fracciones orientadas, funciones de Herman y largos espaciados calculados al final del proceso para las distintas tasas de cizalla aplicadas.

En este caso, como valor del tiempo medio de cristalización se tomó aquel necesario para alcanzar el 50% del valor máximo alcanzado por la intensidad integrada relativa.

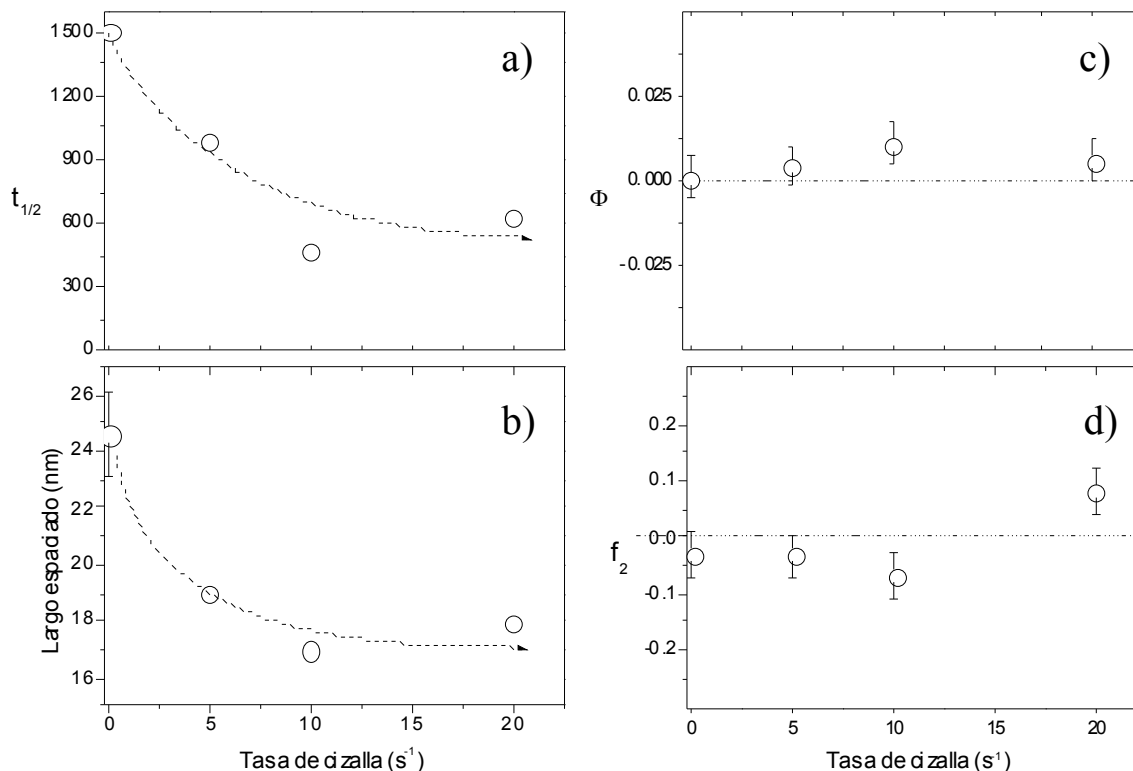


Figura III.34. Resumen de los valores obtenidos de tiempo medio de cristalización (a), largo espaciado (b), fracción orientada (c) y función de orientación de Herman (d) en función de la tasa de cizalla aplicada para muestras de PBT/SWCNT.

Lo primero que puede observarse es una disminución del tiempo medio de cristalización a medida que aumenta la tasa de cizalla aplicada. Al aplicar un flujo se genera una orientación en las cadenas poliméricas. Algunas de estas moléculas, las de mayor longitud, pueden mantener esa orientación durante un cierto tiempo, antes de que se produzca su relajación, funcionando como núcleos precursores de la cristalización primaria.

En trabajos previos en los que se describe la cristalización de este material bajo cizalla<sup>36</sup>, se ha concluido que el proceso de cristalización está dominado por la aparición de puntos de nucleación que subsisten después del proceso de relajación de los primeros núcleos creados, formados por moléculas orientadas en la dirección del flujo. De acuerdo con estos estudios, cuanto mayor es la cizalla aplicada mayor es el número de moléculas orientadas final, lo que se traduce en un aumento de la cinética. El ligero

aumento de  $t_{1/2}$  que se observa bajo condiciones de cizalla de  $20 \text{ s}^{-1}$  puede atribuirse a un deterioro del material como consecuencia de las severas condiciones experimentales.

La carencia de valores más elevados en relación a los parámetros de orientación se puede explicar por la naturaleza del material estudiado. El PBT pertenece al grupo de los denominados polímeros de condensación. A diferencia de las poliolefinas, estos polímeros no alcanzan el peso molecular crítico necesario para que sus moléculas permanezcan orientadas el suficiente tiempo como para generar una cristalización anisotrópica<sup>34,43</sup> de forma eficiente. La consecuencia es que esos puntos de nucleación remanentes después de la relajación dan lugar a la cristalización de laminillas cristalinas sin una clara orientación preferente, lo que está de acuerdo con los bajos valores de fracción orientada y función de Herman encontrados en estos experimentos. El comportamiento observado en las evoluciones de ambos parámetros, de hecho, está de acuerdo con el comportamiento descrito. Inicialmente, tras la aplicación de la cizalla, las cadenas poliméricas tienden a orientarse en la dirección del flujo, y el patrón de dispersión presenta una ligera anisotropía, con la intensidad concentrada preferentemente en la región ecuatorial, responsable de los valores negativos que toman  $\Phi$  y  $f_2$  inicialmente. Posteriormente se produce la relajación de esa orientación de manera que la cristalización inducida por los núcleos se produce isotrópicamente.

Para ilustrar lo anteriormente descrito se puede observar el modelo propuesto en la figura III.35.

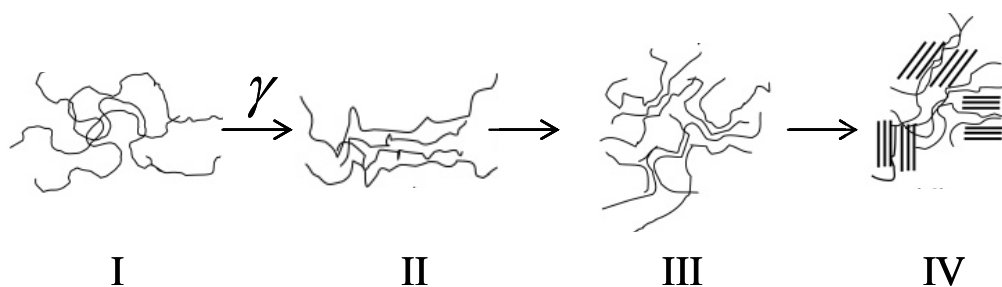


Figura III.35. Modelo esquemático de la evolución de la disposición de las cadenas poliméricas desde el momento anterior a la aplicación de la cizalla (I) hasta la generación de los primeros cristales (IV)

Inicialmente las cadenas se encuentran aleatoriamente orientadas (I). Tras la aplicación de la cizalla se genera una orientación preferente de las mismas y la aparición de posibles centros de nucleación (II), sin embargo, antes de que se inicie el proceso de cristalización esos núcleos orientados se relajan, dando lugar a los denominados puntos

de nucleación (III) que aceleran la cinética pero sin generar un crecimiento con una orientación claramente preferente de laminillas cristalinas (IV).

Como se ha podido observar, la aplicación de cizalla tiene una importante influencia en la variación de la morfología de cristalización del polímero. Por un lado se observa una marcada disminución del largo espaciado con el aumento de la intensidad del flujo, que algunos autores atribuyen al aumento en la densidad de núcleos de cristalización<sup>36</sup>. Por otro, un aumento del exponente de Avrami. Se sabe que el valor de  $n$  en la cristalización de polímeros bajo cizalla puede alcanzar valores de hasta  $7^{44}$ , atribuyendo este incremento a una cristalización inducida por núcleos con forma de varilla. En este caso, sólo para las cizallas más severas se observa ese aumento, lo que parece apoyar el hecho de que una cierta cantidad de núcleos primarios no se relajen completamente, dando lugar a esa ligera orientación.

#### **III.2.2.b. Cristalización de nanocompuestos de PBT/SWCNT inducida bajo flujo de cizalla en condiciones CTF.**

En este apartado se mostrarán los resultados correspondientes a la cristalización de materiales nanocompuestos de PBT/SWCNT, obtenidos mediante polimerización in situ, para comprobar el efecto combinado que la presencia de nanopartículas y flujos de cizalla aplicada tienen sobre la cristalización del PBT. El protocolo seguido se ha descrito en la figura III.25.a.

La figura III.36. presenta la evolución de los diagramas de SAXS obtenidos en función del tiempo para muestras de PBT y PBT con distintas concentraciones de nanotubos de carbono a las que se ha sometido a una cizalla de  $5 \text{ s}^{-1}$ .

Nuevamente, en la parte superior de cada una de las imágenes se muestran algunos de los diagramas de SAXS recogidos a lo largo del proceso de cristalización. En la parte inferior aparecen las integraciones azimutales realizadas para representar la intensidad dispersada en función de  $q$ . Todas las imágenes fueron previamente corregidas mediante la substracción del blanco y normalizadas considerando la intensidad del haz primario.

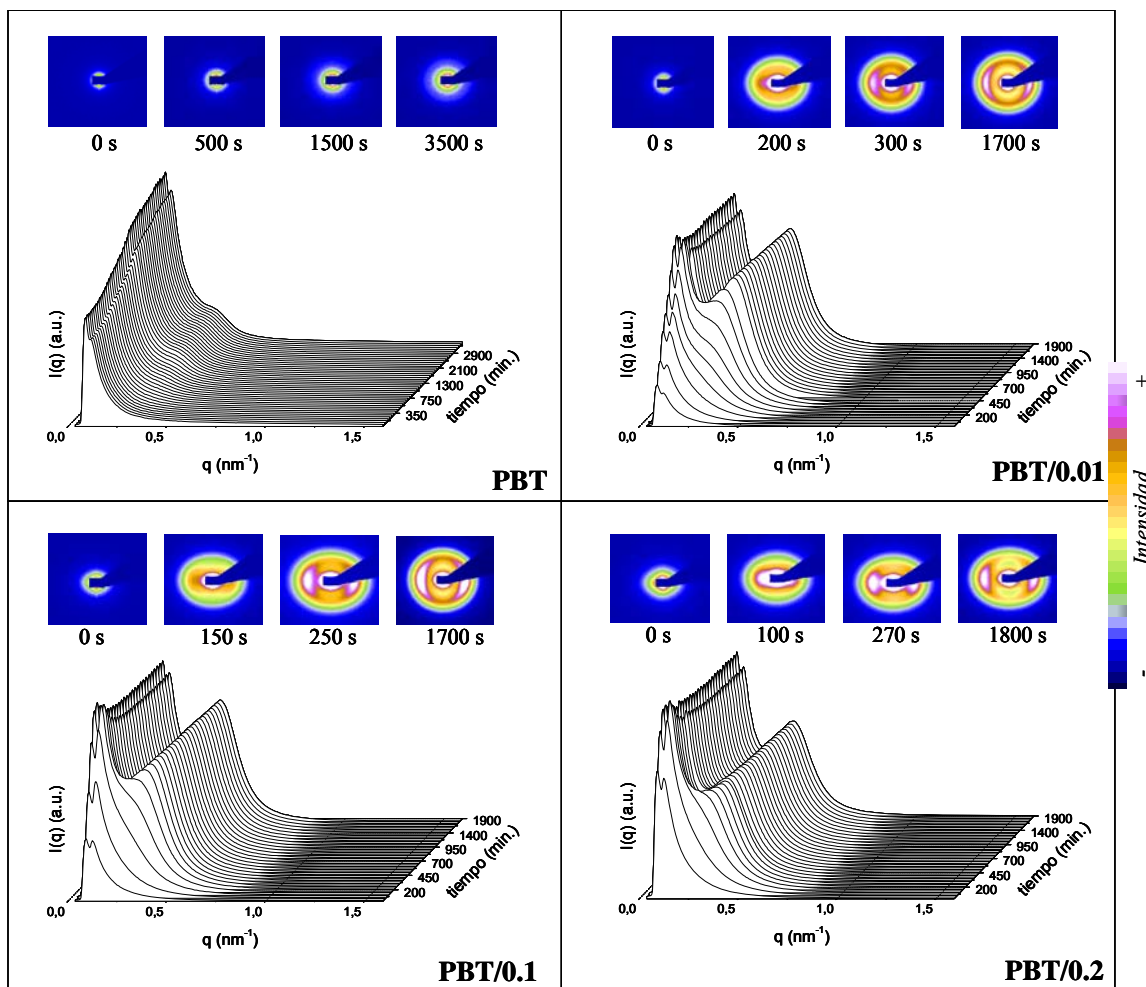


Figura III.36. Diagramas de SAXS y evolución de la intensidad dispersada en función de  $q$  para muestras con distintas concentraciones de nanotubos de carbono sometidas a una tasa de cizalla de  $5 \text{ s}^{-1}$ .

Los máximos de intensidad dispersada que se corresponden con el largo espaciado del polímero aparecen claramente definidos. Además, en este caso se puede apreciar la marcada anisotropía que presentan los diagramas de SAXS desde el mismo comienzo de la cristalización para las muestras con nanotubos.

Para el estudio de la cinética de los diferentes procesos se recurre nuevamente a la representación de la intensidad integrada relativa en cada uno de los casos. La figura III.37. muestra la evolución de este parámetro para las distintas muestras estudiadas tras la aplicación de dos tasas de cizalla diferentes:  $5$  y  $20 \text{ s}^{-1}$ .

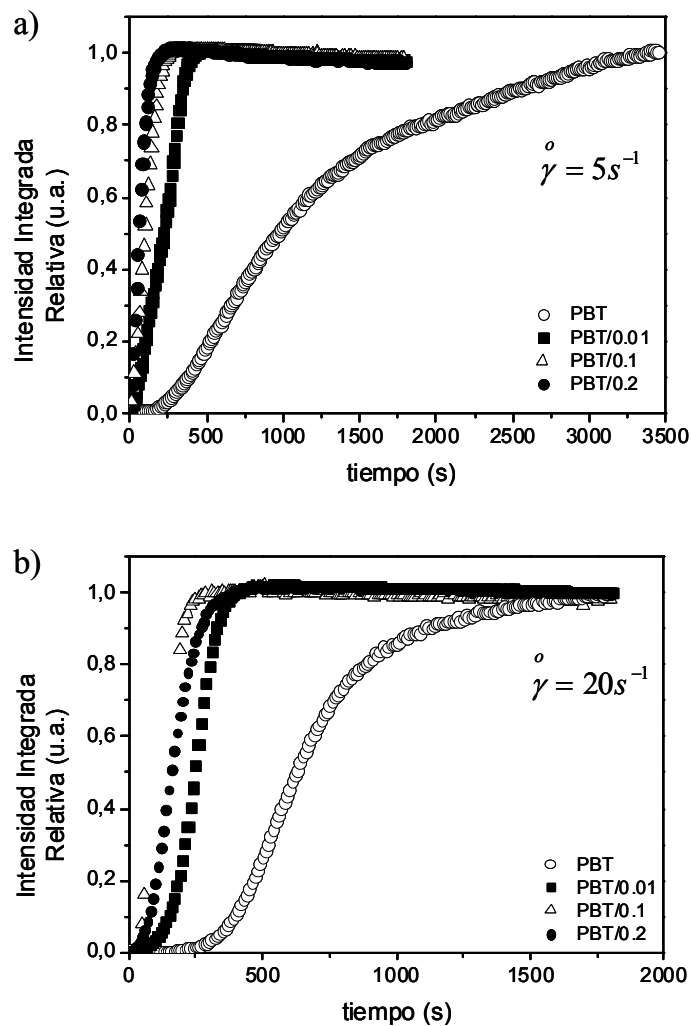


Figura III.37. Evolución de la intensidad integrada relativa para muestras con distintas concentraciones de nanotubos de carbono después de ser sometidas a diferentes tasas de cizalla.

El efecto nucleante de los nanotubos se aprecia claramente. Además de que en los nanocompuestos los tiempos de inducción son prácticamente inexistentes, se llega al final del proceso de cristalización, momento en que la intensidad integrada relativa alcanza el máximo de su valor, cuando la matriz pura apenas lo ha comenzado.

La tabla III.4. recoge los exponentes de Avrami obtenidos para algunas de las muestras estudiadas:



|                 | $0 \text{ s}^{-1}$ | $5 \text{ s}^{-1}$ | $20 \text{ s}^{-1}$ |
|-----------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| <b>PBT</b>      | 2.79               | 2.81               | 3.76                |
| <b>PBT/0.01</b> |                    | 1.62               | 3.94                |
| <b>PBT/0.1</b>  | 1.48               | 1.59               |                     |
| <b>PBT/0.2</b>  |                    | 1.4                | 2.45                |

Tabla III.4. Exponentes de Avrami obtenidos para cristalización de PBT/SWCNT bajo diferentes condiciones.

Se puede apreciar que la presencia de nanotubos de carbono tiende a disminuir el valor del exponente de Avrami, como se había comprobado en la sección III.1. La tendencia hacia un aumento del exponente con la tasa de cizalla aplicada descrita en el apartado anterior para la matriz pura se reproduce también en los nanocompuestos.

Hay que señalar que el efecto nucleante de los nanotubos de carbono domina completamente las cinéticas, como puede observarse en la figura III.38., donde se representa la intensidad integrada relativa del nanocompuestos con un 0.1% en peso de fase de refuerzo, para experimentos en los que se ha variado la tasa de cizalla aplicada a la muestra.

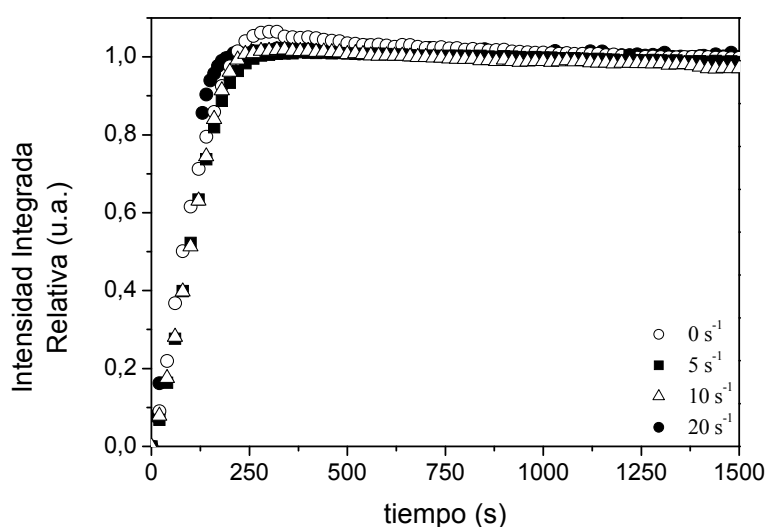


Figura III.38. Evolución de la intensidad integrada relativa para muestras de PBT/0.1 sometidas a distintas tasas de cizalla

Como puede observarse, los perfiles que presentan los diferentes procesos de cristalización se superponen, independientemente de las condiciones experimentales, lo que indica claramente que la cizalla es un factor que, si bien presenta una clara

influencia en la cinética de cristalización de la matriz pura, apenas afecta a la misma cuando se trata de materiales nanocompuestos.

La evolución de la fracción orientada con el tiempo en los distintos experimentos realizados se muestra en la figura III.39.

Mientras que, como se ha visto anteriormente, la fracción orientada de la matriz pura permanece prácticamente constante e igual a cero durante el proceso de cristalización, se puede observar un comportamiento muy diferente para las muestras que contienen nanotubos. Cuantitativamente se ve claramente como el valor final de fracción orientada alcanzado se incrementa al aumentar la concentración de la fase de refuerzo.

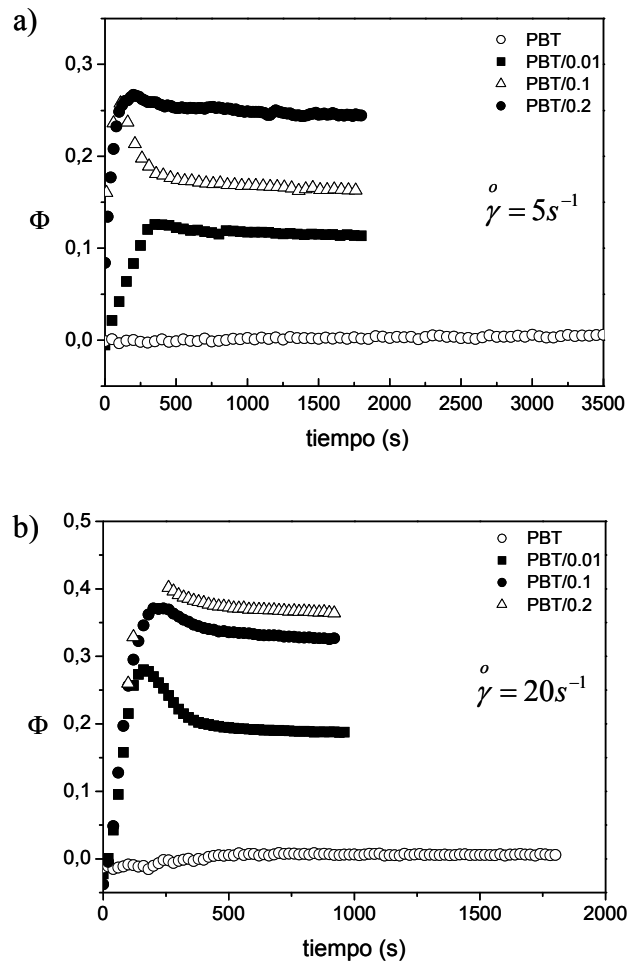


Figura III.39. Evolución de la fracción orientada para muestras con distintas concentraciones de nanotubos de carbono después de ser sometidas a diferentes tasas de cizalla.

Durante la evolución de  $\Phi$ , de forma general existe un crecimiento inicial muy acusado, coincidiendo con la fase de cristalización primaria para, después, experimentar

ligeros decaimientos y alcanzar un plató de valor constante y muy superior al de la matriz. En los diagramas de SAXS de la figura III.36. se puede observar cómo la intensidad dispersada se concentra en la región meridional, lo que indica que las laminillas cristalinas comienzan a cristalizar de manera orientada perpendicularmente a la disposición que presentan los nanotubos en las muestras, paralelos a la dirección del flujo aplicado. El decaimiento que sufre el valor de la fracción orientada podría tener su origen en una cristalización no orientada de los dominios cristalinos que se encuentran alejados de la zona de influencia de los nanotubos de carbono, que hace aumentar la isotropía de los diagramas de SAXS.

Para explicar el comportamiento de la función de orientación de Herman se representa en la figura III.40. su evolución temporal para muestras con diferentes concentraciones de nanotubos de carbono después de aplicar una cizalla de  $5 \text{ s}^{-1}$ .

La orientación que presentan los nanocompuestos se refleja en el valor de la función de orientación, que pasa de ser cero en la matriz pura a alcanzar valores de alrededor de 0.5 en los nanocompuestos, lo que indica que, al final de la cristalización, la orientación de las entidades dispersante es perpendicular al plano de cizalla. Esto quiere decir que, efectivamente, los nanotubos han servido de plantilla durante el crecimiento de las laminillas cristalinas.

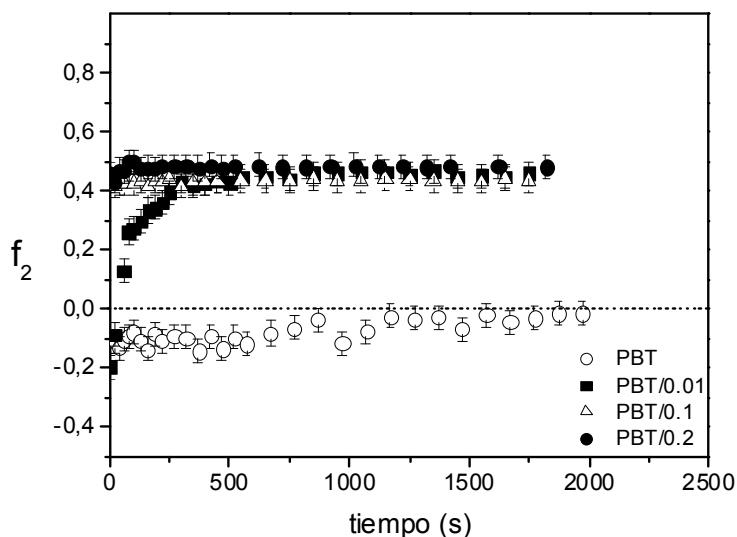


Figura III.40. Evolución de la función de orientación de Herman durante la cristalización de muestras con diferentes concentraciones de SWCNT después de ser sometidas a una cizalla de  $5 \text{ s}^{-1}$ .

Si bien un aumento en la concentración de nanotubos provoca un incremento en la fracción orientada, parece no tener efecto sobre la función de Herman, ya que ese

valor de 0.5 es común a todas las muestras, con independencia de la concentración de refuerzo que presenta cada una.

Se puede apreciar que para las muestras con mayor concentración de nanotubos, el valor de  $f_2$  es prácticamente constante desde el inicio del proceso. En cambio, en la muestra que contiene un 0.01% de SWCNT comienza en valores negativos y evoluciona hasta alcanzar el mismo valor que en los demás casos. Los diagramas iniciales de SAXS en este experimento muestran una concentración de la intensidad dispersada en la zona ecuatorial, es decir, las entidades que provocan este efecto se encuentran situadas paralelamente al plano de muestra. En este caso se puede atribuir este efecto a los nanotubos de carbono que se encuentran así orientados desde un primer momento. Como se observa en la figura III.37. la cinética de esta muestra es ligeramente más lenta que las que presentan las muestras con mayores concentraciones. De acuerdo con esto, esa evolución observada puede ser un reflejo del tiempo que tarda la intensidad dispersada por las primeras estructuras cristalinas crecidas en compensar la debida a los nanotubos.

La evolución del largo espaciado con el tiempo para los experimentos que se han mostrado hasta el momento se presenta en la figura III.41.

El perfil es el habitual, con una disminución acusada de su valor durante los primeros instantes que se suaviza hasta alcanzar un valor aproximadamente constante. Se observa, igual que se había hecho con anterioridad en el estudio de cristalización quiescente, que la presencia de nanotubos de carbono disminuye considerablemente el valor de este parámetro con respecto a la matriz pura. Sin embargo, cuando la cizalla aplicada aumenta, estas diferencias se ven muy reducidas.

El valor del largo espaciado alcanzado por los nanocompuestos es bastante similar en todos los casos, independientemente de la concentración de nanopartículas o de la tasa de cizalla aplicada. Como ha podido comprobarse, la presencia de nanotubos de carbono no sólo domina la cinética de crecimiento, sino que además controla la morfología del mismo

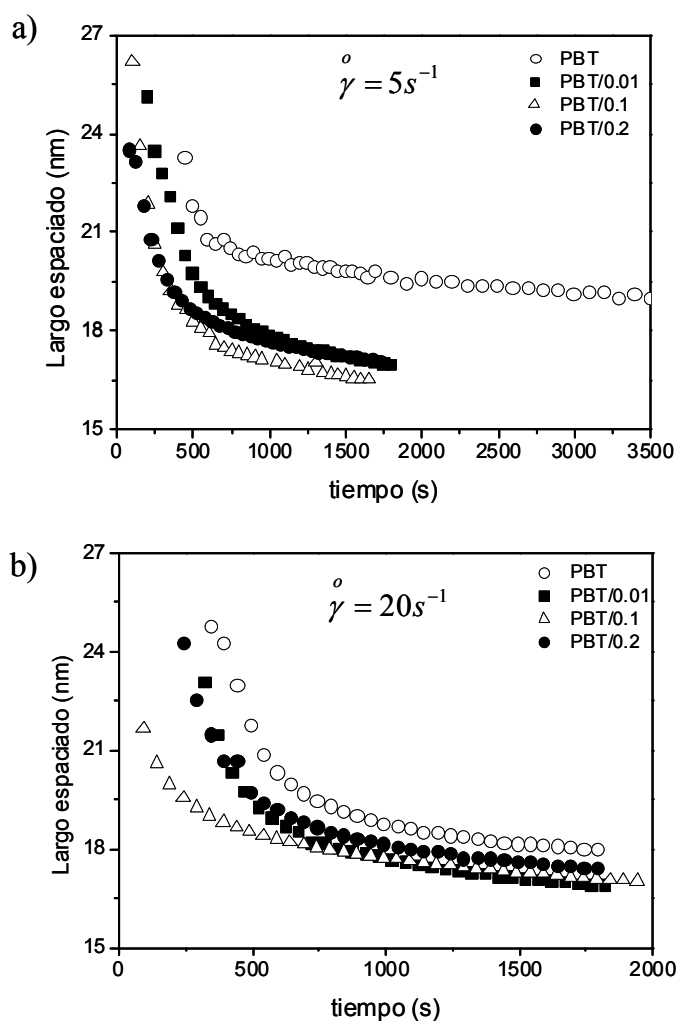


Figura III.41. Evolución del largo espaciado para muestras con distintas concentraciones de nanotubos de carbono después de ser sometidas a distintas tasas de cizalla.

Las gráficas que aparecen en la figura III.42. sirven para resumir todos los resultados, incluyendo los obtenidos sobre la matriz pura.

Se puede comprobar el profundo impacto que tiene la presencia de nanotubos en la cristalización del PBT, disminuyendo su tiempo medio de cristalización y el valor del largo espaciado. Su influencia es, de hecho, tan importante, que la cizalla aplicada a los nanocompuestos no varía significativamente estos parámetros. Pero además, gracias a la disposición experimental, ha quedado patente el efecto plantilla que ejercen estas nanopartículas, generando una cristalización claramente orientada, incluso en condiciones quiescentes.

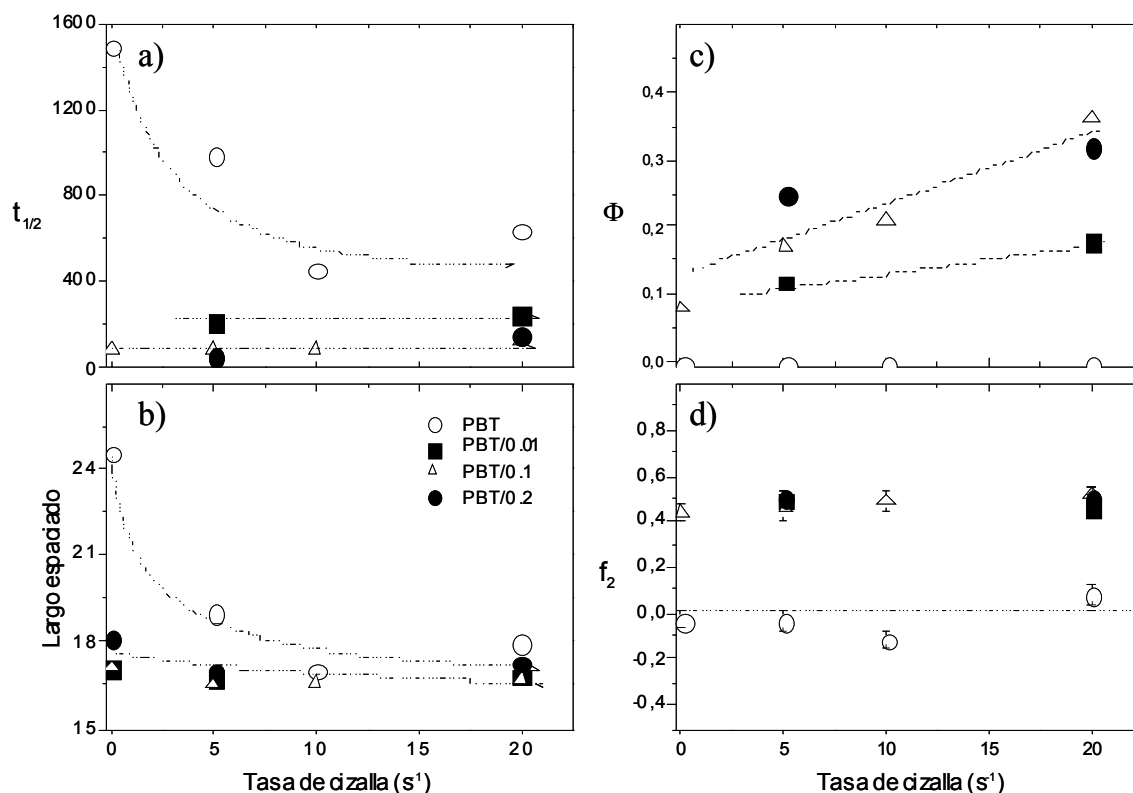


Figura III.42. Resumen de los valores obtenidos de tiempo medio de cristalización (a), largo espaciado (b), fracción orientada (c) y función de orientación de Herman (d) en función de la tasa de cizalla aplicada para todas las muestras estudiadas.

La aplicación de un flujo de cizalla a los materiales compuestos tampoco tiene gran influencia en el valor de la función de orientación de Herman, que se mantiene prácticamente constante incluso para el experimento realizado en condiciones quiescentes. Sin embargo, el valor de la fracción orientada si que tiende a aumentar con el valor de la tasa de cizalla aplicada.

Para explicar de manera esquemática el efecto que la presencia de nanotubos tiene sobre el proceso de cristalización se presenta el siguiente modelo (figura III.43):

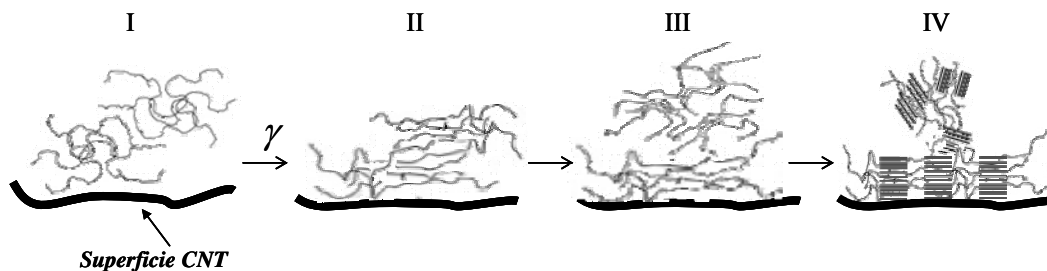


Figura III.43. Evolución de la disposición de las cadenas poliméricas desde el momento anterior a la aplicación de la cizalla (I) hasta la generación de los primeros cristales (IV) en presencia de nanotubos de carbono.

De acuerdo con lo descrito hasta el momento, inicialmente se parte de una disposición en la que los nanotubos de carbono tienen una orientación preferente, como consecuencia del proceso de preparación de las películas, mientras que las cadenas poliméricas en el fundido se encuentran orientadas al azar (I). Una vez que se aplica la cizalla, las cadenas tienden a orientarse paralelamente a la dirección del flujo y a la superficie de los nanotubos de carbono (II). Cuando cesa el flujo y se disminuye la temperatura hasta alcanzar la temperatura de cristalización se produce, como se describía en el modelo anterior (figura III.35.), la relajación de las cadenas de polímero. Sin embargo, en este caso, los nanotubos, probablemente por un efecto de la interacción entre el polímero y la superficie del nanotubo, impiden que esta relajación sea efectiva en las cadenas que se encuentran situadas más cerca de su superficie de los nanotubos (III). La consecuencia de este hecho es que las laminillas cristalinas que se generen en la superficie de las nanopartículas presentarán una clara orientación, dando lugar a la denominada estructura de shish-kebab híbrido. Por otro lado, el material que cristalice alejado de estas nanopartículas a partir de los puntos de nucleación generados por la cizalla, lo hará sin una orientación preferente, que, consecuentemente, hará disminuir ligeramente el valor de la fracción orientada final. La estructura de shish-kebab híbrido se ha podido corroborar por microscopía de fuerzas atómicas (AFM). La figura III.44. corresponde a una imagen de la superficie de una muestra de PBT/0.1 después de ser sometida al proceso de cizalla y cristalización en la que es posible apreciar la existencia de este tipo de estructuras.

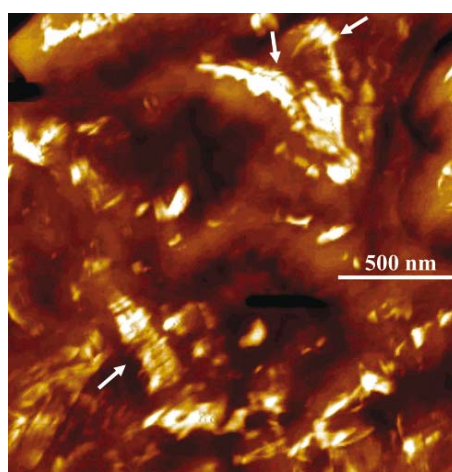


Figura III.44. Imagen de fase de la superficie de una muestra de PBT/0.1 cristalizada a 208 °C después de ser sometida a una cizalla de  $10 \text{ s}^{-1}$ . Las estructuras de shish-kebab híbrido se señalan en la figura mediante flechas

### III.2.2.c. Cristalización de nanocompuestos de PBT/SWCNT inducida bajo un flujo de cizalla en condiciones CTC.

Como se ha visto en la sección anterior, la presencia de nanotubos de carbono puede controlar totalmente la cristalización de materiales compuestos. La efectividad de los nanotubos de carbono como agentes nucleantes y de plantilla impone una orientación de las laminillas cristalinas perpendicular a sus superficies que parece difícil de cambiar. Sin embargo, como se verá a continuación, variando las condiciones experimentales es posible obtener morfologías completamente diferentes, con las laminillas cristalinas orientadas mayoritariamente de forma paralela la superficie del agente nucleante o alcanzar situaciones intermedias.

En este caso, utilizando la misma geometría experimental muestra-haz, se aplica la cizalla en un momento diferente del proceso, bajo condiciones CTC, como se describe en la figura III.26.b. Los experimentos se llevaron a cabo sobre muestras de PBT con un 0.2% en peso de nanotubos de carbono.

Por un lado se mostrarán los resultados que permiten comparar la influencia del momento de aplicación de la cizalla en la morfología final que presentan las muestras. Por otro, se comparará el efecto de la aplicación de diferentes tasas de cizalla en las nuevas condiciones descritas.

La figura III.45. muestra los diagramas de SAXS obtenidos durante diferentes momentos del proceso de cristalización para muestras de PBT/0.2 a las que les ha sido aplicada una tasa de cizalla de  $20 \text{ s}^{-1}$  en las dos condiciones descritas anteriormente: CTF y CTC.

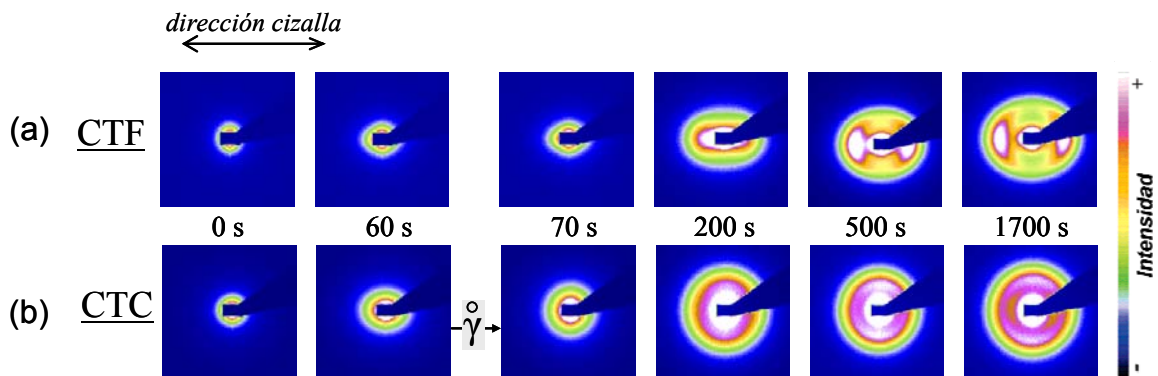


Figura III.45. Evolución de los diagramas de SAXS durante los experimentos de cristalización realizados bajo condiciones CTF (a) y CTC (b). El momento en que se aplica la cizalla en CTC se señala entre los diagramas de rayos X correspondientes.



En la sección III.1. se ha demostrado que los nanotubos actúan como eficientes plantillas, dando lugar a una cristalización del polímero con una morfología determinada, orientando las laminillas cristalinas perpendicularmente a sus superficies. En los experimentos anteriores, donde la cizalla era aplicada a la temperatura de fusión, esta morfología no sufría variaciones. Sin embargo, como se observa en la figura III.45.b., el hecho de aplicar la cizalla una vez la muestra ha alcanzado la temperatura de cristalización (CTC) induce un comportamiento muy diferente. En este caso, la intensidad dispersada al final del proceso de cristalización tiende a concentrarse en la región ecuatorial, lo que indica una disposición de las laminillas cristalinas situándose paralelas a los nanotubos de carbono. Esta tendencia se puede observar en las imágenes obtenidas justo antes y después de la aplicación del flujo de cizalla, donde se observa que la dispersión inicial pasa de concentrarse en la región meridional a hacerlo en la ecuatorial.

El efecto se puede comprobar más claramente en la figura III.46. donde se representa la intensidad dispersada, radialmente integrada y normalizada, en función del ángulo azimutal para los patrones de dispersión obtenidos al final del proceso de cristalización en ambos casos.

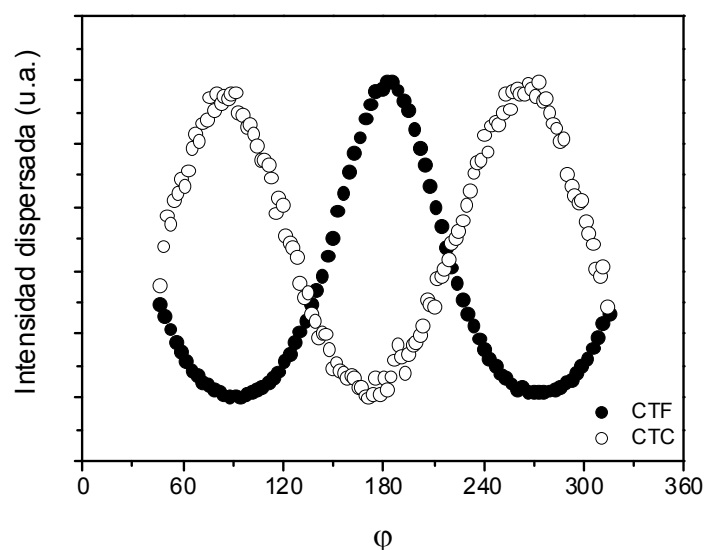


Figura III.46. Intensidad dispersada en función del ángulo azimutal mostrando las orientaciones opuestas obtenidas dependiendo de las condiciones experimentales.

Se aprecia claramente que en el experimento en condiciones CTF la intensidad dispersada se concentra en el eje meridional, presentando el máximo a  $\phi = 180^\circ$ . En el

experimento CTC, en cambio, se produce una inversión prácticamente total, presentando el mínimo de intensidad dispersada en esa misma región

Para el estudio de las cinéticas de cristalización se representa la intensidad integrada relativa en función del tiempo, permitiendo una comparación de ambos procesos (figura III.47.).

Como se observa, la cinética que presenta la muestra cristalizada bajo condiciones CTC es ligeramente más rápida. Esto se puede explicar como una consecuencia del diferente comportamiento que pueden sufrir los núcleos precursores de la cristalización creados por la cizalla en las diferentes condiciones. A más altas temperaturas la relajación de los mismos es un proceso más efectivo, sin embargo, cuando se aplica la cizalla a una temperatura más baja (la de cristalización), más núcleos sobreviven al efecto de relajación y pueden permanecer activos durante más tiempo, siendo responsables de ese ligero incremento en la velocidad de cristalización. De cualquier forma, esa diferencia se traduce en una variación de tan sólo unos 60 segundos en el tiempo medio de cristalización.

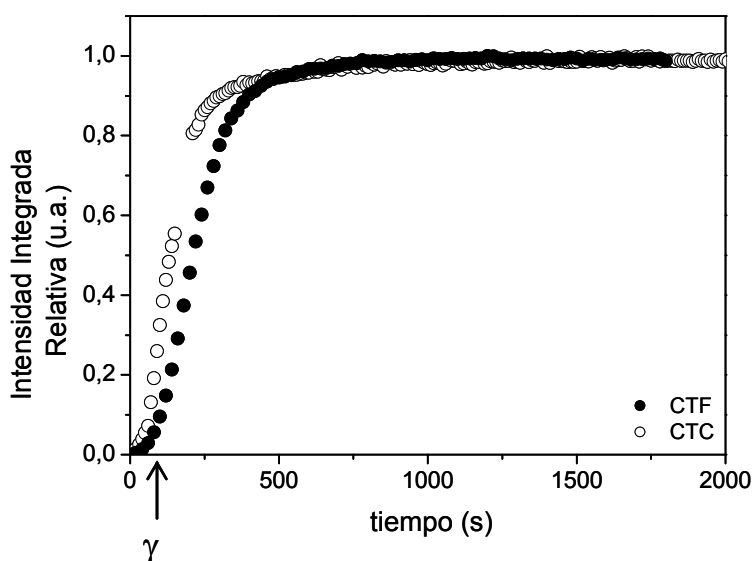


Figura III.47. Evolución de la intensidad integrada relativa para muestras de PBT/0.2 bajo las diferentes condiciones experimentales estudiadas. El momento en que se aplica la cizalla de  $20 \text{ s}^{-1}$  en condiciones CTC se señala mediante una flecha

Las gráficas que se presentan en la figura III.48. permiten observar la variación de la fracción orientada y función de orientación con el tiempo durante los dos experimentos. En la figura se señala el momento de aplicación de la cizalla para el experimento CTC.

La evolución de  $\Phi$  y  $f_2$  para el caso CTF ya fue explicada anteriormente. La transformación de la fracción orientada y función de Herman desde unos valores iniciales negativos hasta los finales, positivos, se explicaba de acuerdo a la información obtenida de los diagramas de SAXS. Una concentración inicial de la intensidad en la dirección ecuatorial, debida a la dispersión de los nanotubos de carbono alineados con la dirección de la cizalla, se transformaba en un patrón de difracción donde la intensidad se concentraba en la región meridional, como consecuencia de la dispersión de laminillas cristalinas orientadas, preferentemente, de forma perpendicular a las superficies de los nanotubos, por el efecto que éstos ejercen durante su cristalización.

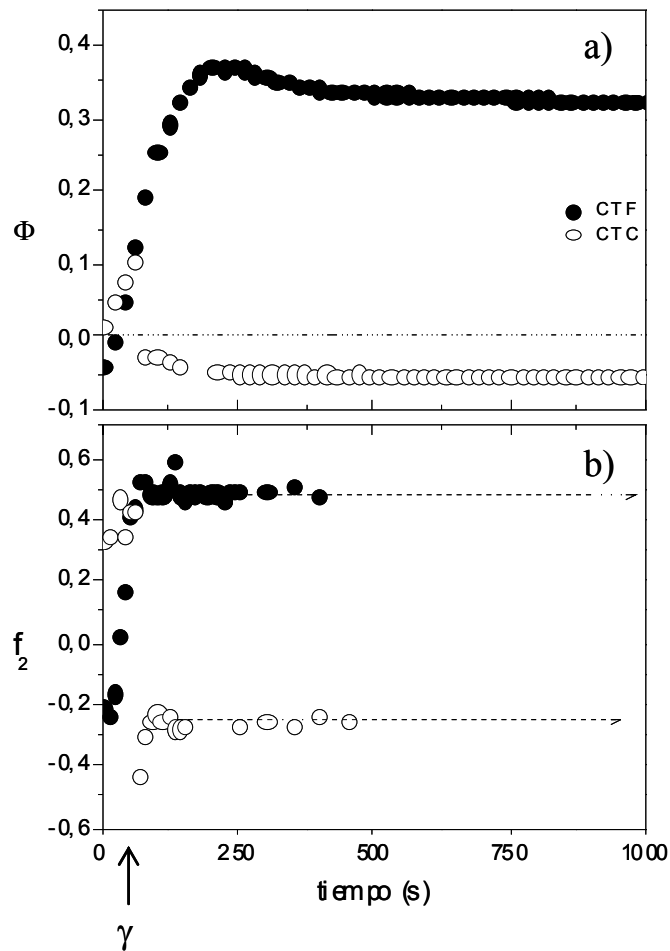


Figura III.48. Evolución de la fracción orientada (a) y función de Herman (b). El momento en que se aplica la cizalla en condiciones CTC se señala en el eje temporal.

Como se ve en la gráfica III.48., los valores de fracción orientada y función de Herman obtenidos al final del proceso CTC son completamente diferentes, presentando valores negativos en ambos casos al final de la cristalización. La aplicación de la cizalla

cambia completa e inmediatamente las tendencias que estos dos valores vienen manteniendo durante el proceso hasta ese momento. En la gráfica III.47. se observa que el momento en que la cizalla es aplicada, la cristalización ya ha comenzado, como se desprende del hecho de que el valor de la intensidad integrada relativa ha alcanzado aproximadamente un 10% del valor final. De acuerdo con la información inicial recogida en los parámetros  $\Phi$  y  $f_2$ , hasta ese momento la intensidad dispersada se concentra en la zona meridional, señal de que, como era de esperar, los primeros cristales crecen de manera orientada, perpendiculares al plano de cizalla. Sin embargo, la aplicación del flujo de cizalla cambia esta tendencia. A partir de este momento la intensidad dispersada se concentra en la zona ecuatorial, lo que indica que la nueva dirección de crecimiento de los cristales es prácticamente perpendicular a la inicial. En la figura III.49. se presenta un modelo en el que se muestran los cambios que tienen lugar tras la aplicación de la cizalla.

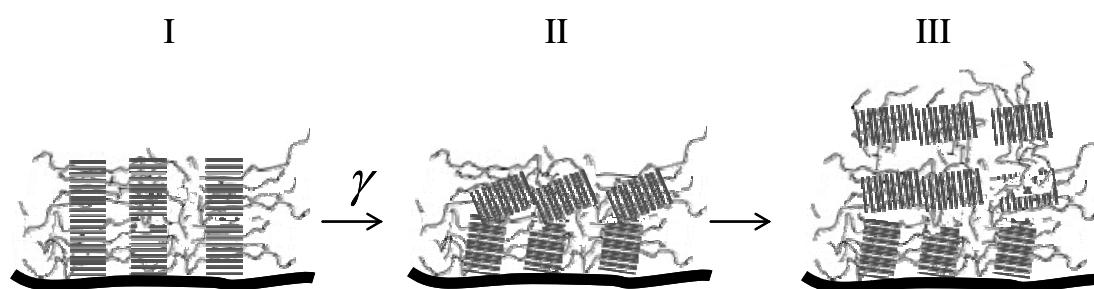


Figura III.49. Variación de la orientación de las laminillas cristalinas después de aplicar la cizalla en condiciones CTC.

Inicialmente, el proceso de cristalización tiene lugar dando lugar a la morfología esperada, con los cristales poliméricos creciendo perpendicularmente a la superficie de los nanotubos de carbono y al plano de cizalla (I), tras la aplicación de la cizalla se produce un cambio de orientación en los mismos, situándose paralelos al flujo generado (II). Finalmente, son estos cristales los que actúan como plantilla durante el resto del proceso de cristalización (III).

Respecto a la morfología de las muestras, si bien existe un cambio de orientación en la finalmente obtenida, el valor del largo espaciado no se ve afectado por las nuevas condiciones. La figura III.50. muestra la integración azimutal realizada para los diagramas de rayos X recogidos al final del proceso, representándola en función del vector de dispersión.

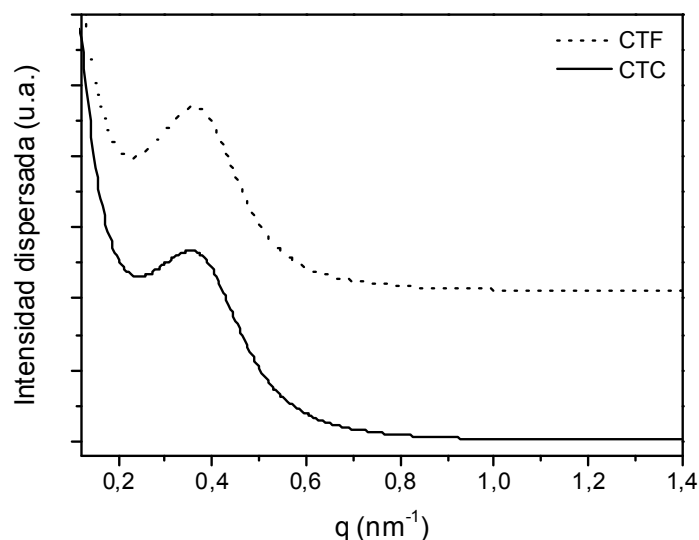


Figura III.50. Intensidad dispersada en función de  $q$  de los diagramas obtenidos al final de los procesos de cristalización.

Como se puede apreciar, la posición de los máximos en las curvas, que se corresponde con el largo espaciado, no varía para los diferentes experimentos, obteniéndose un valor, en ambos casos, de unos 17 nm.

#### Efecto de la tasa de cizalla bajo condiciones CTC:

A continuación se presentarán resultados que permiten comparar el efecto de la tasa de cizalla cuando se aplica en condiciones CTC. La muestra estudiada es, como en el caso anterior, la que contiene un 0.2 % en peso de nanotubos de carbono y las tasas de cizalla aplicada de 4 y 20  $\text{s}^{-1}$ , con una deformación generada, común a ambas muestras, del 2000%.

La figura III.51. muestra los diagramas de SAXS obtenidos justo antes y después de la aplicación de la cizalla en cada caso. Además, se representa el correspondiente al momento final del proceso de cristalización.

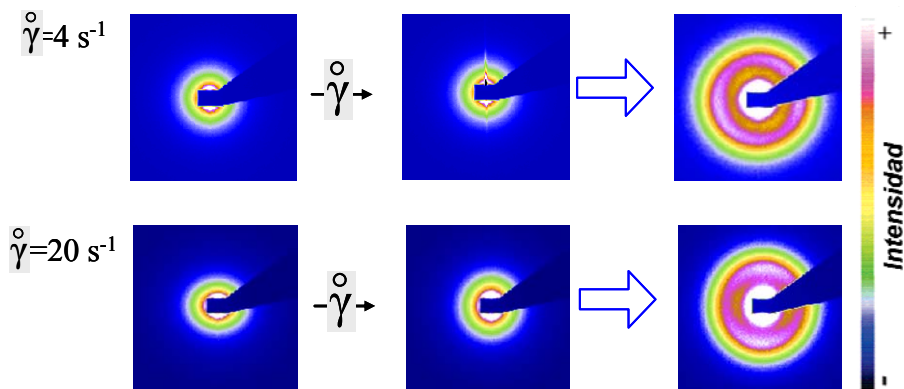


Figura III.51. Diagramas de SAXS correspondientes a los momentos inmediatamente anterior y posterior a la aplicación de la cizalla y último diagrama recogido al final del proceso de cristalización para los dos flujos estudiados.

El claro efecto que se había observado anteriormente en cuanto al cambio de orientación de las laminillas cristalinas, tras aplicar una tasa de cizalla de  $20 \text{ s}^{-1}$  en condiciones CTC, no se manifiesta con la misma claridad cuando la tasa de cizalla aplicada disminuye hasta los  $4 \text{ s}^{-1}$ . El diagrama de rayos X recogido al final del proceso en este caso vuelve a mostrar un anillo de dispersión anisotrópico, pero con el máximo de intensidad centrado en una situación intermedia entre las dos anteriores, como se puede observar en la figura III.52., donde se representa la intensidad dispersada, radialmente integrada y normalizada, en función del ángulo azimutal.

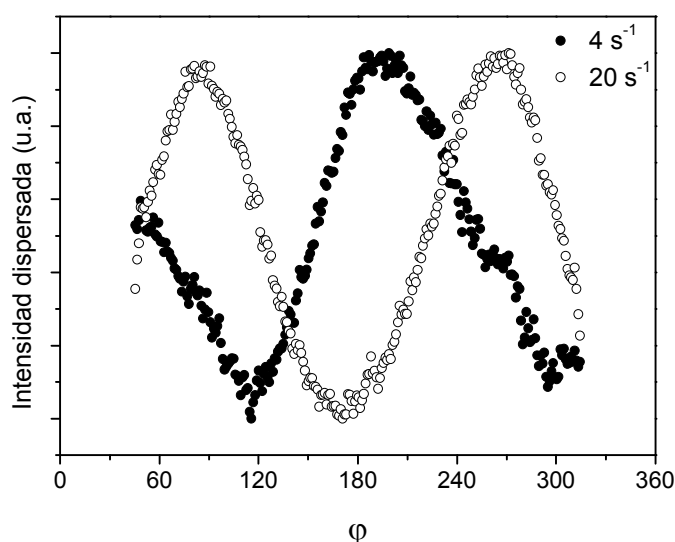


Figura III.52. Intensidad dispersada en función del ángulo azimutal mostrando las orientaciones opuestas obtenidas dependiendo de la tasa de cizalla aplicada.

La figura III.53. muestra la intensidad integrada relativa recogida durante ambos experimentos. En ella es fácil comprobar que las curvas representativas de las cinéticas

de cristalización se superponen, lo que quiere decir que en ambos casos el proceso se desarrolla a la misma velocidad.

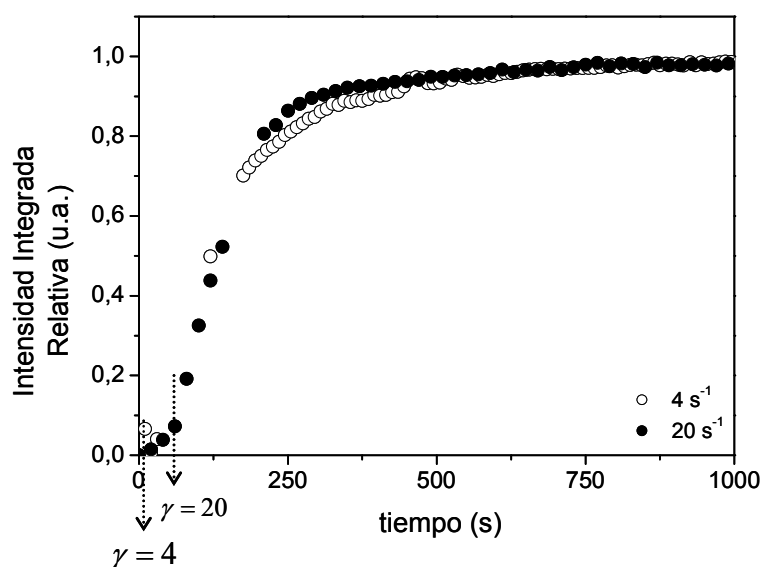


Figura III.53. Evolución de la intensidad integrada relativa para muestras de PBT/0.2 cristalizadas en condiciones CTC después de aplicar cizallas de 4 y 20 s<sup>-1</sup>. El momento en que se aplica la cizalla en cada uno de los casos se señala en la figura.

En la figura III.54. se representan la evolución de la fracción orientada y función de Herman para los dos casos. En ambos experimentos es posible apreciar el efecto inmediato de la cizalla, provocando que tanto fracción orientada como función de orientación pasen de tener valores positivos a tenerlos negativos. Este hecho está mucho más marcado en el caso de la cizalla más intensa, donde, además, el proceso de cristalización parece ir ligeramente más avanzado en el momento de aplicar el flujo de cizalla al material, como se aprecia en la figura III.53.

Si la aplicación de una cizalla de 20 s<sup>-1</sup> puede orientar el crecimiento de las laminillas perpendicularmente respecto al inicial, parece ser que una tasa de cizalla no tan intensa provoca cambios menores. Es cierto que, en un primer momento, la radiación dispersada pasa a estar concentrada en la zona ecuatorial, con los agentes dispersantes dispuestos de forma paralela al flujo inducido, como se desprende de los valores de  $\Phi$  y  $f_2$ . Sin embargo, esa disposición no es capaz de mantenerse a lo largo de todo el proceso y, finalmente, se impone la geometría final dominada por el efecto plantilla de las nanopartículas.

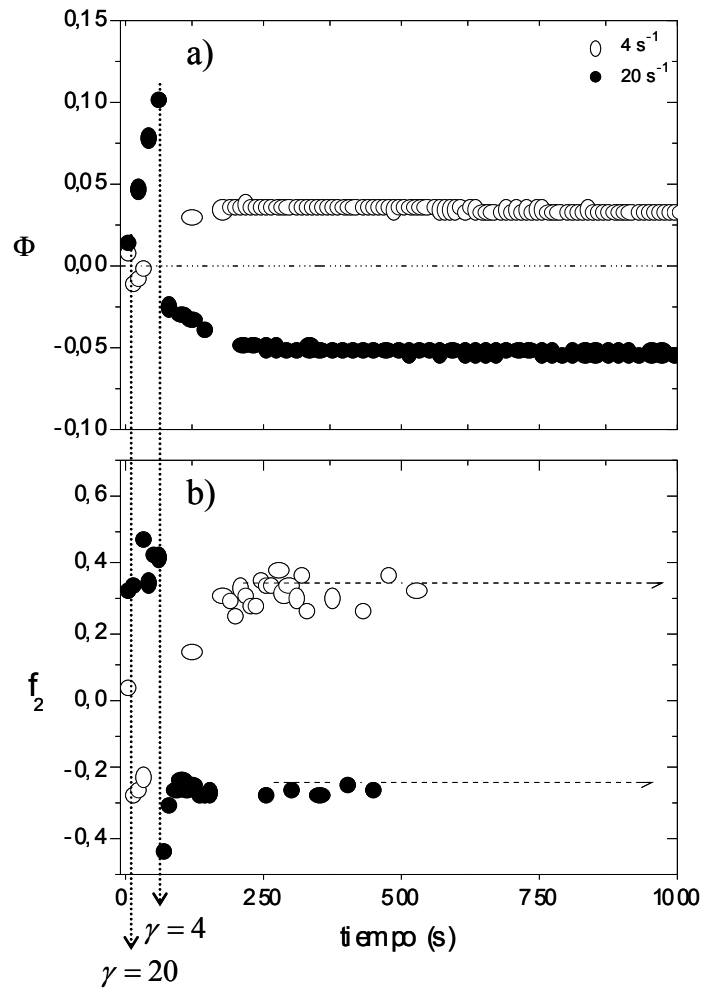


Figura III.54. Evolución de la fracción orientada (a) y función de Herman (b). El momento en que se aplica la cizalla en cada caso se señala mediante líneas punteadas.

Los valores de largo espaciado no se ven afectados por las distintas condiciones. En la figura III.55, se muestra la intensidad integrada azimutalmente y representada en función del vector de dispersión, correspondiente a los diagramas finales de ambos procesos. El valor calculado de largo espaciado para ambos casos se sitúa nuevamente alrededor de los 17 nm.



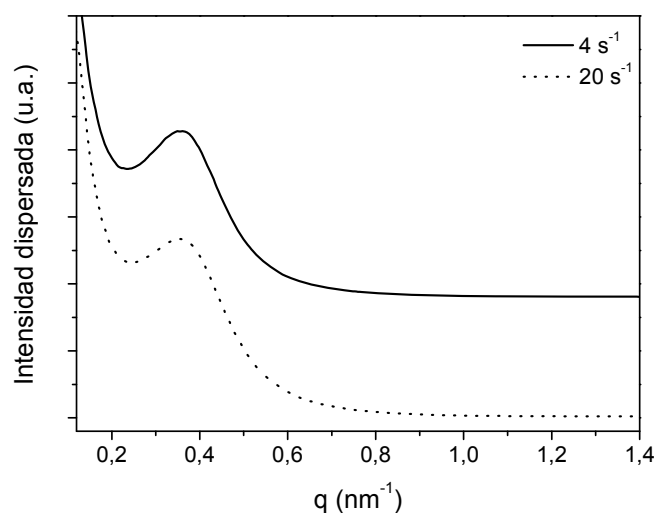


Figura III.55. Intensidad dispersada en función de  $q$  de los diagramas obtenidos al final de los procesos de cristalización.

Hasta este momento se había demostrado la capacidad nucleante de los nanotubos y su poder para inducir una morfología concreta, de shish-kebab híbridos, en los cristales poliméricos. En esta sección, sin embargo, se ha visto que es posible acceder a nanoestructuras diferentes, utilizando de manera combinada los efectos de plantilla de las nanopartículas y de la cizalla. Mediante la aplicación de un flujo de cizalla de suficiente intensidad se consigue variar la orientación de las laminillas cristalinas en su fase de crecimiento, colocándolas de forma paralela a la dirección del mismo, como se desprende de la variación de los valores de la función de orientación de Herman que se produce tras su aplicación. Posteriormente, y de acuerdo con los resultados finalmente obtenidos, parece razonable suponer que las laminillas cristalinas que se han orientado son las que dictan la orientación final, siendo ellas, en lugar de los nanotubos de carbono, las encargadas de actuar como plantilla durante el resto de la cristalización.

Los resultados de la influencia de la tasa de cizalla en la efectividad de generar esa nueva nanoestructuras son también interesantes. Si bien el efecto inmediato a la aplicación de las diferentes tasas de cizalla empleadas en los valores de  $\Phi$  y  $f_2$  es claramente apreciable en ambos experimentos, el resultado final es diferente en cada uno de ellos. La tasa de cizalla aplicada más baja no consigue cambiar totalmente la morfología encontrada en los experimentos realizados bajo condiciones CTF, si bien es capaz de hacer disminuir considerablemente los valores de los parámetros de orientación respecto a los obtenidos en esas condiciones, resultando en una muestra donde el grado de anisotropía es menor. Los parámetros de  $\Phi$  y  $f_2$  en este caso muestran

valores que se encuentran a mitad de camino entre los de los experimentos CTF y los de CTC con tasas de cizalla más intensas.

De acuerdo con el valor de la intensidad integrada relativa, en el momento en que se aplica cizalla de  $4 \text{ s}^{-1}$  las laminillas se encuentran menos desarrolladas que en el momento en que se aplica la cizalla de  $20 \text{ s}^{-1}$ . Como se ha visto, la aplicación de una cizalla de  $4 \text{ s}^{-1}$  es capaz de cambiar la morfología sólo de forma momentánea, lo que puede inducir a pensar que, o bien la tasas de cizalla es insuficiente, o es necesario que las laminillas en crecimiento se hayan desarrollado hasta alcanzar un tamaño mínimo para que el efecto sea permanente.

Estos resultados muestran que mediante una adecuada selección de los parámetros de temperatura, tiempo y tasa de cizalla es posible controlar la morfología final de las muestras, su estructura y, por tanto, incidir directamente sobre sus propiedades.

---

<sup>1</sup> [http://hasylab.desy.de/facilities/doris\\_iii/beamlines/a2](http://hasylab.desy.de/facilities/doris_iii/beamlines/a2)

- <sup>2</sup> Cebe P., Hsiao B.S. y Lohse D.S. (1999). “*Scattering from Polymers*”, ACS Symposium Series 739.
- <sup>3</sup> Cser. F. (2001). “*About the Lorentz correction used in the interpretation of Small Angle X-ray Scattering data of semicrystalline polymers*”. J. Appl. Pol. Science, 80. 2300-2308
- <sup>4</sup> Baltá-Calleja F.J. y Vonk C.G., (1989) “*X-Ray Scattering of Synthetic Polymers*”. Elsevier. Amsterdam.
- <sup>5</sup> Blundell D.J. y Osborn B.N. (1983). “*The morphology of poly(aryl-ether-ether-ketone)*”. Polymer 24, 953-958
- <sup>6</sup> Wunderlich B. (1976). “*Macromolecular Physics Vol. 2*”. Academic Press, New York.
- <sup>7</sup> Bian J., Ye S.R., Feng X.L. (2003). “*Heterogeneous nucleation on the crystallization of poly(ethylene terephthalate)*”. Journal of Polymer Science B, 41. 2135-2144
- <sup>8</sup> Virgilio A. y González G. (2002). “*Nucleación y crecimiento unidimensional. Parte 1. El modelo y su validación*”. Ingenierías Abril-Junio Vol. V, nº 15.
- <sup>9</sup> Anoop A. K, Agarwal U.S., Nisal A. y Joseph R. (2007). “*PET-SWCNT nanocomposites through ultrasound assisted dissolution evaporation*”. European Polymer Journal, 43. 2279-2285.
- <sup>10</sup> Trujillo M., Arnal M. L., Müller A. J., Laredo R., Bredeau St, Bonduel D., Dubois Ph., Hamley W. y V. Castelletto. (2008). “*Thermal fractionation and isothermal crystallization of polyethylene nanocomposites prepared by in situ polimerization*”. Macromolecules, 41. 2087-2091.
- <sup>11</sup> Broza G., Kwiatkowska M., Rosłaniec Z. y Schulte K. (2005). “*Processing and assesment of Poly(butylene terphthalate) nanocomposites reinforced with oxidized single wall carbon nanotubes*”. Polymer, 46. 5860-5867
- <sup>12</sup> Assouline E., Lustiger A., Barber A. H., Cooper C. A., Klein E., Wachtel E. y Wagner H. D. (2003). “*Nucleation ability of multi wall carbon nanotubes in polypropylene composites*”. Journal of Polymer Science B, 41. 520-527
- <sup>13</sup> Probst O., Moore E. M., Resasco D. E. y Grady B. P. (2004). “*Nucleation of polyvinyl alcohol crystallization by single-walled carbon nanotubes*”. Polymer, 45. 4437-4443
- <sup>14</sup> Jin J., Song M. y Pan F. (2007). “*A DSC study of effect of carbon nanotubes on crystallisation behaviour of poly(ethylene oxide)*” *Thermochim. Acta*, 456. 25-31.
- <sup>15</sup> Trujillo M., Arnal M. L., Müller A. J., Laredo R., Bredeau St, Bonduel D., y Dubois Ph. (2007). “*Thermal and Morphological Characterization of Nanocomposites Prepared by in-Situ Polymerization of High-Density Polyethylene on Carbon Nanotubes*”. Macromolecules, 40. 6268-6276.
- <sup>16</sup> Defeng W., Liang W., Yurong S. and Ming Z. (2008). “*Rheological Properties and Crystallization Behavior of Multi-Walled Carbon Nanotube/Poly(e-caprolactone)Composites*”. Journal of Polymer Science B, 45. 3137-317.
- <sup>17</sup> Keller A. (1955). “*The Spherulitic Structure of Crystalline Polymers. Part I. Investigations with the Polarizing Microscope*”. Journal of Polymer Science, XVII. 291-308.
- <sup>18</sup> Bian J., Sheng-Rong Y. y Lyn-Xyan F. (2003). “*Heterogeneous Nucleation on the Crystallization Poly(ethylene terephthalate)*”. Journal of Polymer Science B, 41. 2135-2144.
- <sup>19</sup> Lu X.F. y Hay J.N. (2001). “*Isothermal crystallization kinetics and melting behaviour of poly(ethylene terephthalate)*”. Polymer, 42. 9423-9431

- 
- <sup>20</sup> Lingyu L., Bing L., Matthew A. H. y Christopher Y. L. (2009). "Carbon nanotube induced polymer crystallization: The formation of nanohybrid shish-kebabs". *Polymer* 50. 953-965
- <sup>21</sup> Moniruzzaman M. y Winey K. (2006). "Polymer composites containing carbon nanotubes". *Macromolecules*, 39. 5194-5205
- <sup>22</sup> Hagenmueller R, Fischer J.E., Winey K. (2006). "Single Wall Carbon Nanotube/Polyethylene Nanocomposites: Nucleating and Templating Polyethylene Crystallites". *Macromolecules*, 39. 2964-2971
- <sup>23</sup> Sano M., Sasaki D. Y. y Kunitake T. (1992). "Polymerization-Induced Epitaxy: Scanning Tunneling Microscopy of a Hydrogen-Bonded Sheet of Polyamide on Graphite". *Science*, 258. 441-443
- <sup>24</sup> Lustiger A. (1992). "Morphological aspects of the interface in the PEEK-carbon fiber system". *Polymer Composites*, 13. 408-413
- <sup>25</sup> Lingyu L., Christopher Y. L. y Chaoying N. (2006). "Polymer Crystallization-Driven, Periodic Patterning on Carbon Nanotubes". *JACS*, 128. 1692-1699.
- <sup>26</sup> García-Gutiérrez M.C., Nogales A., Rueda D.R., Domingo C., García Ramos J.V., Broza G., Roslaniec Z., Schulte K. y T.A. Ezquerra (2007). "X-ray microdiffraction and micro-Raman study on an injection moulding SWCNT-polymer nanocomposite". *Composites Science and Technology*, 67. 798-805.
- <sup>27</sup> García-Gutiérrez M.C., Nogales A., Rueda D.R., Domingo C., García Ramos J.V., Broza G., Roslaniec Z., Schulte K., R.J. Davies y T.A. Ezquerra (2006). "Templating of crystallization and shear-induced self-assembly of single-wall carbon nanotubes in a polymer-nanocomposite". *Polymer* 47. 341-345.
- <sup>28</sup> Hua Y., Yong C., Yu L., Wen S. C., y Ze S. L. (2007). "Molecular dynamics simulation of polyethylene on single wall carbon nanotube". *Journal of Chemical Physics*, 127. 094902.
- <sup>29</sup> Fakirov S. (2001). "Handbook of Thermoplastic Polyester: PET, PBT, PEN (Homopolymers, copolymers, blends and copositess)". Wiley-VCH
- <sup>30</sup> Bhawna K., Anup K. G., Ashok M. (2003). "Crystallization kinetics and morphological behavior of reactively processed PBT/epoxy blends". *Polymer*, 44. 4723-4734.
- <sup>31</sup> Garrido L., Ibarra L., Marco C. (2004). "Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos Vol. I". Ed. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros.
- <sup>32</sup> Peterlin A. (1987). "Drawing and extrusion of semi-crystalline polymers". *Colloid & Polymer Science*, 265. 357-382
- <sup>33</sup> Fujiyama M. y Wakino T. (1991). "Distribution of higher-order structures in injection moulded polypropylenes". *J. Appl. Polym. Sci.*, 43. 57-81.
- <sup>34</sup> Rajesh H. S, Benjamin S. H., Nogales A., Srivatsan S., Tsou A.H, Sics I., Balta-Calleja F. J. y Ezquerra T.A. (2000). "Structure Development during Shear Flow-Induced Crystallization of i-PP: In-Situ Small-Angle X-ray Scattering Study". *Macromolecules*, 33. 9385-9394
- <sup>35</sup> Seki M., Thurman D. W., Oberhauser J. P. y Kornfield J. A. (2002). "Shear-Mediated Crystallization of Isotactic Polypropylene: The Role of Long Chain-Long Chain Overlap". *Macromolecules*, 35. 2583-2594
- <sup>36</sup> Li L. y de Jeu W. H. (2004). "Shear-Induced Crystallization of Poly(butylene terephthalate): A Real-Time Small-Angle X-ray Scattering Study". *Macromolecules*, 37. 5646-5652
- <sup>37</sup> García Gutiérrez M. C., Alfonso G. C., Riekel C. y and Azzurri F. (2004). "Spatially Resolved Flow-Induced Crystallization Precursors in Isotactic Polystyrene by Simultaneous Small- and Wide-Angle X-ray Microdiffraction". *Macromolecules*, 37. 478-485.
- <sup>38</sup> <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM16/>

---

<sup>39</sup> Prasad A., Shroff R., Rane S. y Beaucage G. (2001). "Morphological study of HDPE blown films by SAXS, SEM and TEM: a relationship between the melt elasticity parameter and lamellae orientation". *Polymer*, 42. 3103-3113

<sup>40</sup> <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/SoftMatter/ID02/>

<sup>41</sup> Panine P., Gradzielski M. y Narayanan T. (2003). "*Combined rheometry and small-angle x-ray scattering*". *Rev. Sci. Instruments*, 74. 2451-2455

<sup>42</sup> Hwang W. R., Peters G. W. M., Hulsen M. A. y Meijer H. E. H. (2006). "*Modeling of Flow-Induced Crystallization of Particle-Filled Polymers*". *Macromolecules*, 39. 8389-8398

<sup>43</sup> Keller A., Kolnaar H.W. (1997). "*Flow Induced Orientation and Structure Formation in Processing of Polymers*". Ed. Meijer H. VCH, New York

<sup>44</sup> Sherwood C. H., Price F. P., Stein R. S. (1978). "*Effect of shear on the crystallization kinetics of poly(ethylene oxide) and poly( $\epsilon$ -caprolactone) melts*". *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp.*, 63. 77-94

---

## **CAPÍTULO IV**

### **PROPIEDADES**

Este capítulo está dedicado al estudio de las propiedades de los materiales nanocompuestos que se han presentado en capítulos anteriores y se centra en las mecánicas, eléctricas y ópticas.

A continuación se presentarán resultados que muestran de qué forma afecta la presencia de nanotubos de carbono a distintos aspectos del comportamiento de las matrices poliméricas a través de su interacción con ellas. Además se discutirá la influencia del método de preparación, muy importante porque se relaciona directamente con la dispersión de los nanotubos en la matriz.

#### **IV.1. Propiedades mecánicas de materiales nanocompuestos**

##### **IV.1.1. Propiedades mecánicas de nanocompuestos de PET/SWCNT y PBT/SWCNT obtenidos mediante polimerización in situ.**

Para conocer la influencia de los nanotubos de carbono como material de refuerzo en matrices poliméricas se llevaron a cabo ensayos de tracción en las probetas obtenidas para este fin mediante moldeo por inyección. Este método es el más ampliamente empleado para caracterizar las propiedades mecánicas de un material<sup>1</sup>. Las condiciones de preparación se han descrito en el capítulo II.

En el caso de los nanocompuestos de PET/SWCNT se realizaron ensayos mecánicos utilizando un tensómetro electromecánico (MTS Alliance RT/5) acoplando un extensómetro (MTS DX2000) a la probeta para medir la deformación sufrida por la misma. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente y con una velocidad de estiramiento de 1 mm/min. Para los nanocompuestos PBT/SWCNT los ensayos mecánicos se llevaron a cabo a temperatura ambiente empleando un tensómetro Zwick 1474 (Zwick GmbH, Alemania) con una velocidad de estiramiento de 5 mm/s

La figura IV.1. muestra las curvas obtenidas durante los ensayos de tracción para los materiales estudiados.

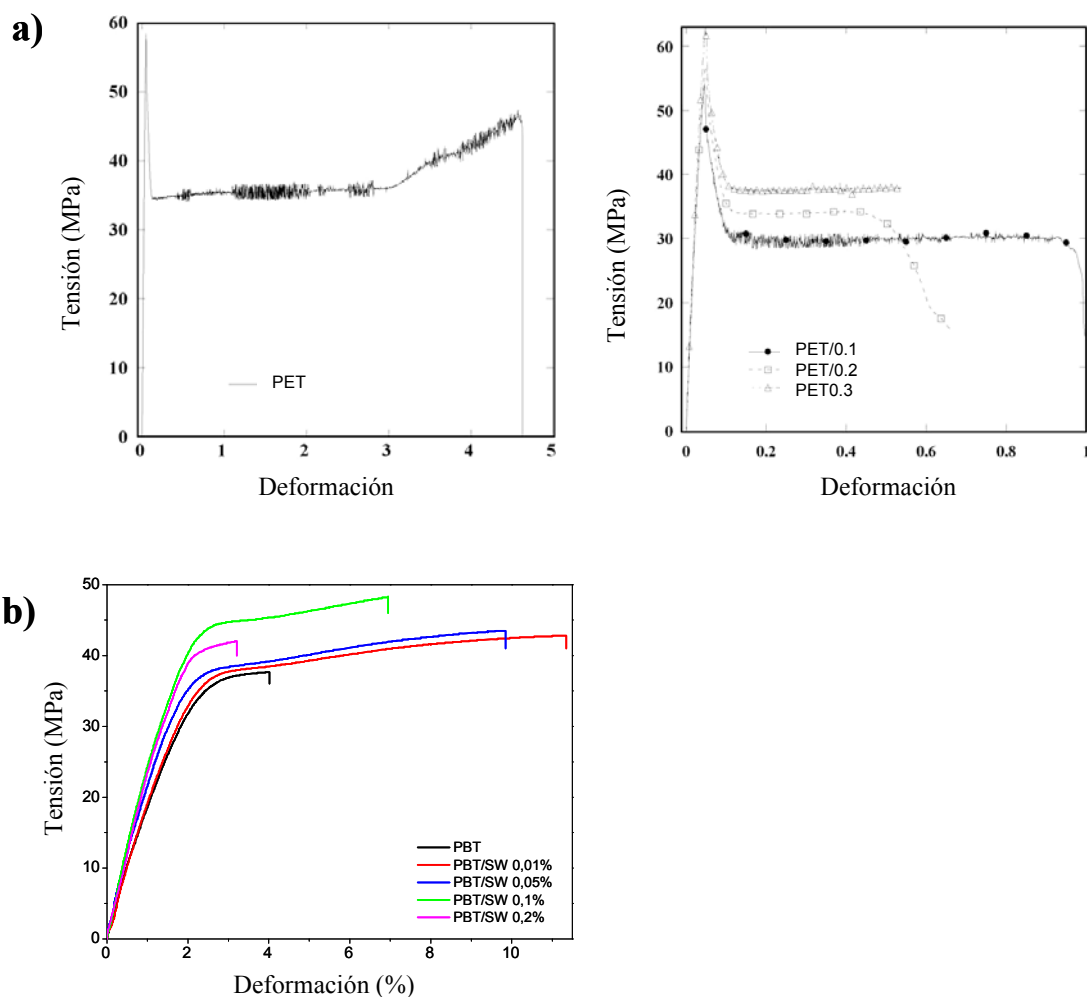


Figura IV.1. Curvas tensión-deformación obtenidas durante los ensayos de tracción llevados a cabo en nanocompuestos de (a) PET yPET/SWCNT y (b) PBT/SWCNT.

En las condiciones experimentales empleadas ambos sistemas muestran transiciones entre deformaciones elásticas y plásticas. Si bien la  $T_g$  de ambos polímeros se encuentra por encima de la temperatura ambiente, lo que hace que sea de esperar una rotura frágil de las probetas, hay que señalar que una velocidad de estiramiento baja facilita el deslizamiento de las cadenas una vez alcanzado el punto de fluencia, previniendo este tipo de rotura en la muestra. En el caso del PET y sus nanocompuestos el máximo correspondiente al punto de fluencia es más claro y la deformación alcanzada finalmente por las probetas mayor.

Como se explicaba en la introducción de este trabajo, en la región de bajas deformaciones existe una relación aproximadamente lineal entre la tensión ejercida y la deformación sufrida por la muestra, que viene definida por la Ley de Hooke,



$$\sigma = E \cdot \epsilon$$

Ecuación IV.1.

donde  $\sigma$  es la tensión, medida generalmente como fuerza por unidad de área,  $\epsilon$  es la deformación experimentada, medida en función de la variación de longitud respecto a la inicial y  $E$  es la constante que relaciona ambas magnitudes, denominada módulo elástico o módulo de Young. La figura IV.2. muestra los módulos elásticos obtenidos, en función de la concentración de nanotubos de carbono, para ambos sistemas.

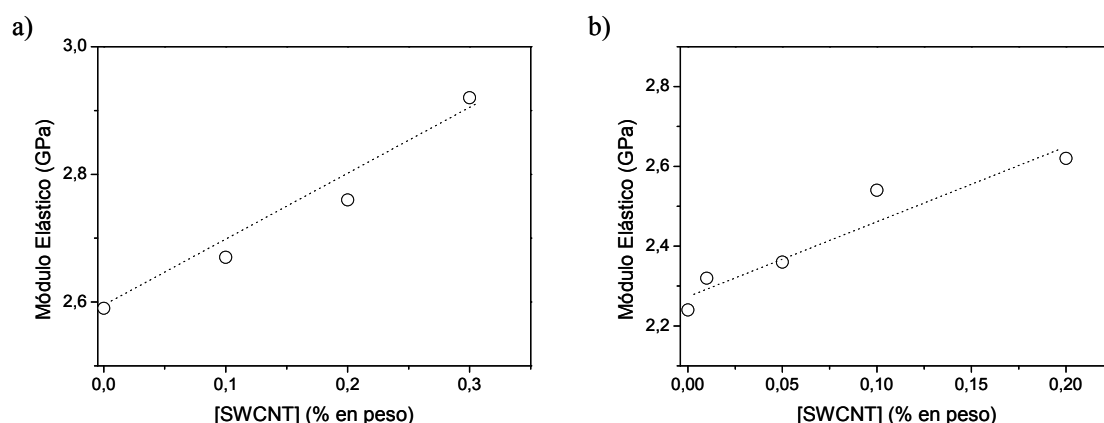


Figura IV.4. Módulos de Young calculados para muestras de nanocompuestos de (a) PET/SWCNT y (b) PBT/SWCNT. Las líneas de puntos sirven de guía en cada caso.

El módulo elástico mide la resistencia de la muestra a ser estirada, es decir, cuanto mayor es este valor, mayor es la tensión a la que hay que someter a la probeta para conseguir la misma deformación. Se puede observar un claro incremento en el valor del módulo de Young al aumentar la concentración de la fase de refuerzo, llegándose a obtener incrementos de alrededor del 15 % para muy bajas concentraciones de nanotubos de carbono.

Como ya se exponía en el capítulo de introducción, las características de los nanotubos de carbono los convierten en el material ideal para ser empleado como agente de refuerzo, sin embargo, hasta el momento, la transferencia eficiente de sus propiedades a las matrices poliméricas sigue siendo un reto tecnológico.

Existen cuatro requerimientos fundamentales para que se produzca un reforzamiento de forma efectiva: i) dispersión de las nanopartículas, ii) alta relación de aspecto de las mismas, iii) orientación y iv) transferencia de carga efectiva<sup>2</sup>.

De las citadas necesidades, probablemente las fundamentales son las referidas a la dispersión y a la interacción con la matriz. Además hay que tener en cuenta la calidad de los nanotubos empleados, ya que la presencia de impurezas y defectos hace disminuir considerablemente sus propiedades. En este caso, los nanotubos comerciales empleados, obtenidos mediante el método HiPco<sup>3</sup>, tienen gran pureza y una baja concentración de defectos.

Por otro lado, el método de polimerización in situ empleado para la síntesis de estos materiales ha demostrado ser de los más efectivos a la hora de optimizar la dispersión de las nanopartículas<sup>4,5</sup>. El hecho de que la distribución sea homogénea hace que la tensión se reparta de forma eficiente a toda la muestra, previniendo así la existencia de puntos débiles donde esa tensión se concentre. Se ha comprobado que este método de preparación permite obtener nanotubos aislados en la matriz<sup>5</sup>, sin embargo, existen también, de forma mayoritaria, haces o manojos de nanotubos, como consecuencia de las intensas fuerzas de Van der Waals que existen entre ellos<sup>4</sup>. La presencia de estas estructuras de agregados y aglomerados disminuye la efectividad del refuerzo como consecuencia del bajo módulo de cizalla que presentan entre si los nanotubos que forman los aglomerados y que provoca el desplazamiento entre ellos al ser sometidos a tensión. Además, se ha demostrado que la efectividad del refuerzo es directamente proporcional al área de nanopartículas en contacto con la matriz y a la relación de aspecto de las mismas<sup>6</sup>.

Los resultados obtenidos hasta el momento indican que la mejora en las propiedades de estos nanocompuestos aún se encuentra lejos de los límites teóricos, aunque también hay que señalar que las mejoras en las propiedades mecánicas son esperables para concentraciones de nanotubos altas. En general, las concentraciones de fase de refuerzo habituales suelen situarse por encima del 1%, llegando a ser necesario alcanzar hasta un 15% para obtener un refuerzo efectivo<sup>7,8,9</sup>. Además, en muchos casos se emplean nanotubos de carbono químicamente modificados. Es cierto que una forma clara de mejorar la transferencia de carga entre matriz y refuerzo es la creación de enlaces covalentes entre ambos; esto aumenta considerablemente el valor de la tensión de cizalla de la interfase<sup>10</sup> pero, como ya se había mencionado, la mejora en propiedades mecánicas se produce a costa de distorsionar la estructura de los nanotubos, lo que tiene implicaciones negativas respecto a otras importantes características de estos materiales, como las relacionadas con su conductividad eléctrica.

Un parámetro que puede resultar clave, una vez que se han intentado optimizar los demás, es el relacionado con la transferencia efectiva del esfuerzo desde la matriz a los nanotubos. De acuerdo con algunos estudios, la tensión soportada por los nanotubos es proporcional a la tensión de cizalla existente en la interfase con la matriz polimérica y ésta, a su vez, proporcional a la tensión ejercida<sup>2</sup>. Algunos modelos de simulación concluyen que, cuando no existe una unión covalente entre el nanotubo y la matriz, como es el caso, la adhesión entre nanotubos y matrices poliméricas deriva de interacciones electrostáticas y fuerzas de Van der Waals<sup>11</sup>. En estos casos, se ha sugerido que la existencia de una interfase con una estructura cristalina y ordenada mejora la transferencia de carga hacia la fase de refuerzo<sup>9,12</sup>. Como se ha demostrado en el capítulo anterior, los nanotubos actúan como eficientes agentes nucleantes de estos polímeros semicristalinos, dando lugar al crecimiento de laminillas cristalinas orientadas o, lo que es lo mismo, dotando a los nanotubos de una interfase cuyas propiedades coinciden con las necesarias para que se produzca una transferencia de carga de la forma más eficaz posible, sin recurrir a la manipulación de su superficie.

De acuerdo a lo anterior, es posible explicar la mejora en propiedades mecánicas de estos materiales, para tan baja concentración de fase de refuerzo, en base a la formación de una interfase que actúa de manera efectiva en la transferencia de carga desde los nanotubos a la matriz en que se encuentran embebidos.

#### **IV.1.2. Interrelación estructura-propiedades en nanocompuestos de PBT-b-PTMO/SWCNT obtenidos mediante polimerización in situ.**

Hasta este momento, en este trabajo, se ha demostrado que los nanotubos de carbono actúan como eficientes agentes nucleantes, no sólo aumentando las cinéticas de cristalización, sino siendo capaces de generar un crecimiento orientado de las laminillas cristalinas poliméricas. Por otro lado, su efecto como agente de refuerzo se ha puesto de manifiesto en la sección anterior de este capítulo, donde se ha visto la mejora de propiedades mecánicas que supone la presencia de estas nanopartículas en las matrices estudiadas. En esta sección se describirá de qué forma se relacionan ambos aspectos. Para ello se presentará un estudio sobre la evolución de la estructura de un material nanocompuesto, de características especiales, cuando es sometido a un ensayo de tracción.

En este caso la matriz empleada es un copolímero en bloque formado por PBT y PTMO. Su síntesis y propiedades se han descrito en el capítulo II de este trabajo. El comportamiento de este copolímero permitirá seguir la evolución de su nanoestructura en un rango amplio de deformaciones, cubriendo las regiones de deformación elástica y deformación plástica.

Para seguir los cambios estructurales que se producen en el copolímero y en el nanocompuesto durante el experimento de tracción mecánica se emplearon las técnicas de dispersión de rayos X a ángulos bajos (SAXS) y a ángulos altos (WAXS) de forma simultánea. El empleo de radiación sincrotrón permitió realizar dicho seguimiento en tiempo real, lo que posibilita correlacionar la nanoestructura presente en la muestra en un momento concreto con el comportamiento del material en ese mismo instante.

El experimento se llevó a cabo en la Línea X27C del National Synchrotron Light Source (NSLS) perteneciente al Brookhaven National Laboratory (BNL) en los Estados Unidos<sup>13</sup>. La figura IV.5. muestra esquemáticamente el montaje experimental que se utilizó para poder realizar las medidas de dispersión de rayos X en tiempo real mientras se sometía a la muestra a un proceso de deformación controlada. La longitud de onda de la radiación fue de 0.1371 nm y el tamaño del haz en la muestra de aproximadamente 0.4 mm de diámetro. Para la detección de la radiación dispersada se utilizaron placas fotográficas Fuji HR-VTM con unas medidas de 200x250 mm, obteniendo diagramas bidimensionales. La distancia de la muestra con respecto a la placa de detección de ángulos altos fue de 129.5 mm. Mediante un orificio central, dicha placa permitía el paso de la radiación dispersada a ángulos bajos, quedando ésta recogida en una placa similar situada a 1914 mm de distancia. El tiempo de exposición para ambas fue de 60 segundos. La información reflejada en las placas fue recogida en un escáner Fuji BAS 2500.

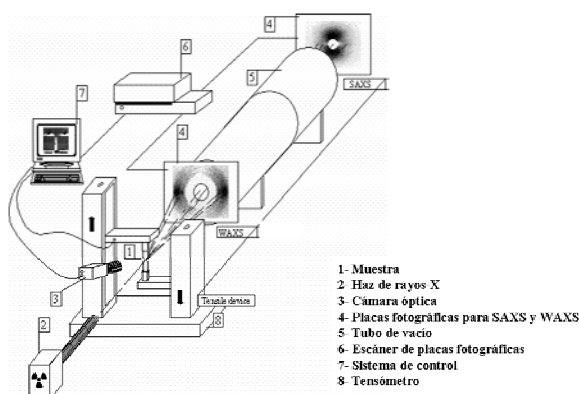


Figura IV.5. Esquema del montaje experimental realizado en la línea X27C del BNL para la realización del experimento de deformación usando SAXS y WAXS simultáneamente.

Para llevar a cabo el proceso de estirado de la muestra se utilizó un tensómetro Instron 4410. Las mordazas del aparato mantenían la muestra posicionada de tal manera que el haz incidía sobre el centro de la misma. La posición del haz en la muestra se mantenía constante durante el experimento gracias a la tensión simétrica generada por los brazos del tensómetro. La velocidad de estirado fue de 1 mm/min, realizando el experimento a temperatura ambiente.

Las medidas obtenidas se corrigieron por las fluctuaciones de intensidad de la radiación y se sustrajo en todos los casos la dispersión del aire.

Como muestras de calibrado se utilizaron behenato de plata y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para SAXS y WAXS respectivamente

La figura IV.6. muestra las curvas tensión-deformación obtenidas para los materiales estudiados. A continuación (figura IV.7.) se pueden encontrar los diagramas de rayos X para ángulos bajos y altos obtenidos durante el proceso de estiramiento para deformaciones equivalentes en el copolímero y en el nanocompuesto que aparecen señaladas en la figura IV.6.

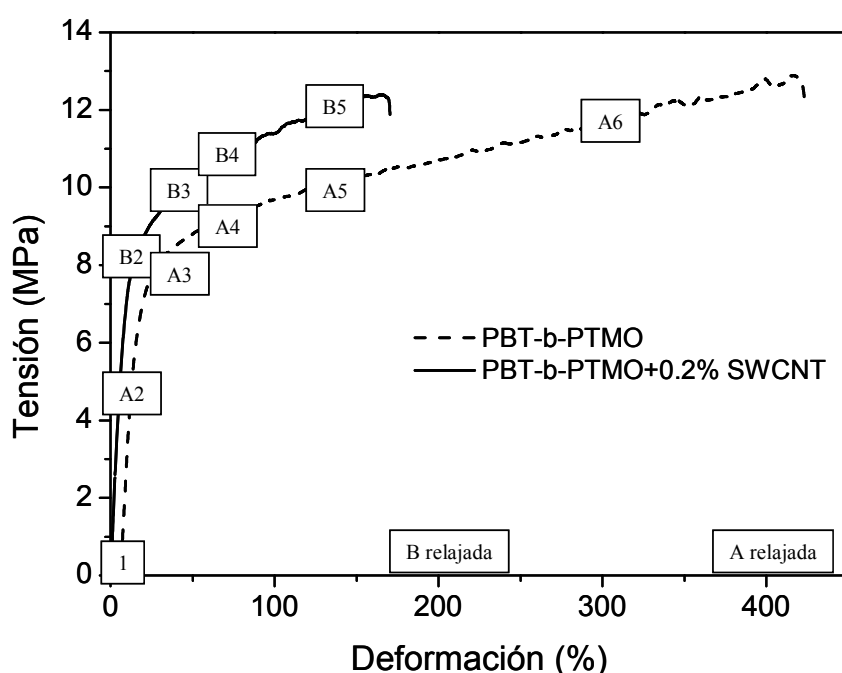
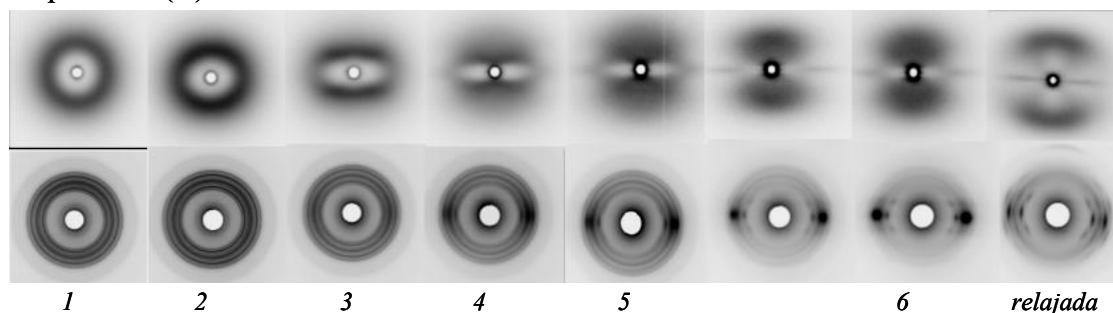


Figura IV.6. Curvas de tensión-deformación obtenidas para el copolímero (A) y el nanocompuesto (B)

### Copolímero (A)



### Nanocompuesto (B)

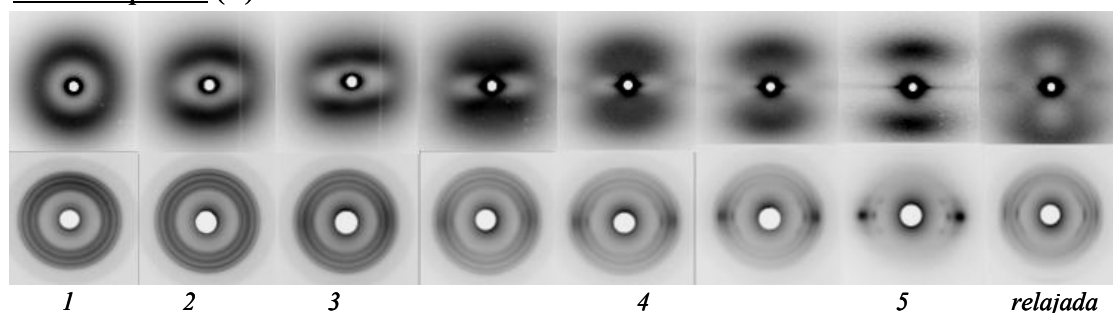


Figura IV.7. Diagramas de rayos X obtenidos durante el experimento para el copolímero (A) y el nanocompuesto (B). En cada caso, la fila superior muestra los diagramas de SAXS y la inferior los de WAXS.

En ambas curvas es posible apreciar la existencia de dos regiones que se corresponden con comportamientos elástico y plástico de los materiales. A primera vista es claro que el copolímero se comporta como un material más tenaz (presenta un área mayor debajo de la curva), sin embargo, la tensión en el momento en que se produce la rotura de la probeta es similar para ambas muestras. Por otro lado, la deformación que muestra el nanocompuesto en el momento de la rotura es menos de la mitad de la que presenta la probeta sin material de refuerzo.

En las regiones de deformación elástica, donde existe una relación lineal entre el esfuerzo y la deformación, es posible obtener, como se ha explicado anteriormente, el valor del módulo elástico de estos materiales aplicando la ecuación IV.1. El valor del módulo elástico que se obtiene correspondiente al copolímero es de 75.8 MPa, mientras que en el caso del nanocompuesto, el valor aumenta hasta los 87.6 MPa, aproximadamente un 16 % superior.

Las variaciones que pueden observarse en los diagramas de rayos X de ángulo bajo y alto durante el proceso están directamente relacionadas con los cambios

estructurales que se producen en el material a consecuencia de la deformación del mismo<sup>14</sup>.

En el caso del copolímero, el comportamiento elástico se mantiene hasta deformaciones de alrededor del 40 %. Los diagramas de WAXS muestran los anillos correspondientes a las reflexiones de Bragg de la forma alotrópica  $\alpha$  del PBT. Hay que señalar que el peso molecular del PTMO utilizado es suficientemente bajo como para impedir su cristalización. La simetría de los anillos de Bragg en la primera imagen es señal de que el material es isotrópico, con los dominios cristalinos de PBT aleatoriamente orientados. A medida que aumenta la deformación, la intensidad se va concentrando en la dirección ecuatorial (perpendicularmente a la dirección de tracción). El aumento de anisotropía en los anillos de difracción se traduce como un aumento en la orientación de las estructuras cristalinas. Los diagramas de SAXS muestran una evolución similar a lo largo del proceso con la diferencia de que, en este caso, la intensidad dispersada tiende a concentrarse en la región meridional. A medida que aumenta la deformación en la muestra es posible ver cómo el anillo, esencialmente isotrópico, característico del largo espaciado del PBT (A1), tiende a formar arcos (A2), produciéndose una concentración de la intensidad en la dirección meridional y paralela a la dirección de la tensión (A3) que, posteriormente, parecen extenderse (A4) para, finalmente, dar un claro máximo meridional acompañado de una estría ecuatorial (A5, A6).

Comparando la curva del nanocompuesto con la del copolímero se puede apreciar que la región de deformación elástica existe hasta deformaciones menores, cercanas al 25%, con un aumento más acusado de la tensión soportada por la muestra durante esos primeros instantes de deformación.

En cuanto a la evolución de los diagramas de rayos X, se puede apreciar que, si bien es bastante similar, en el caso del nanocompuesto parece que el proceso está comprimido en una escala de tiempo menor. Existe, sin embargo, una diferencia apreciable: los diagramas obtenidos para el nanocompuesto en el estado inicial, libre de tensión, ya muestran una cierta anisotropía en los anillos de difracción, reflejo de una orientación preferencial de los dominios cristalinos de PBT en la muestra como resultado del efecto de plantilla que ejercen los nanotubos de carbono durante el procesado del material y que se ha explicado anteriormente.

En ambos casos se obtuvieron medidas correspondientes a la muestra “relajada”, esto es, después de la rotura de la probeta y en ambos casos se observa una pérdida de

orientación debida a efectos de relajación en el material correspondiente a la recuperación de la componente elástica de la deformación.

Para extraer la información estructural de los diagramas obtenidos en el detector de ángulos bajos (SAXS) se obtienen perfiles de intensidad dispersada frente al vector de dispersión, realizando una integración azimutal en la región meridional de los diagramas para la región comprendida entre  $45^\circ < \varphi < 135^\circ$ . Para deformaciones superiores al 5% los diagramas muestran una simetría cilíndrica que hace necesaria la aplicación de una operación de proyección<sup>15</sup>. De esta forma, la intensidad meridional integrada en función del vector de dispersión “q” se expresa como:

$$I_1(q_3) = \int_0^\infty I(q_{12}, q_3) q_2 dq_{12} \quad \text{Ecuación IV.2.}$$

donde  $q_3$  es la dirección de proyección, coincidente con el eje meridional en este caso, donde se proyecta la intensidad dispersada en el plano  $q_{12}$ .

Las intensidades integradas en función de q para el copolímero y el nanocompuesto se representan en la figura IV.8. para distintos niveles de deformación.

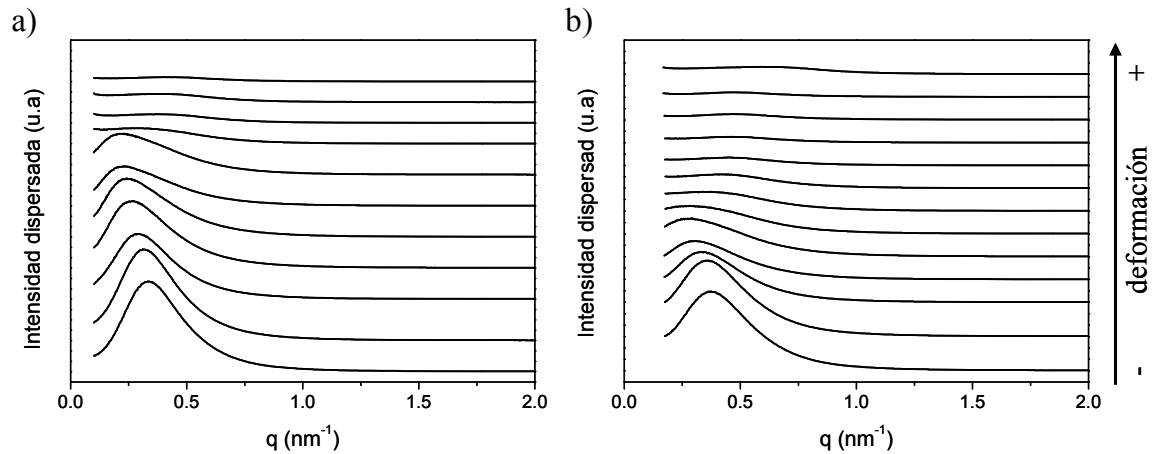


Figura IV.8. Evolución de la intensidad dispersada meridional frente al vector de dispersión para el copolímero (a) y el nanocompuesto (b) a diferentes deformaciones.

La información obtenida a partir de los cambios en la posición del máximo de las curvas permite conocer la variación en el valor del largo espaciado del material en función de la deformación a la que se encuentra sometido. Esta variación se encuentra



representada en la figura IV.9. para el copolímero y el nanocompuesto, superpuesta a la evolución de las curvas de tensión-deformación para facilitar la comparación.

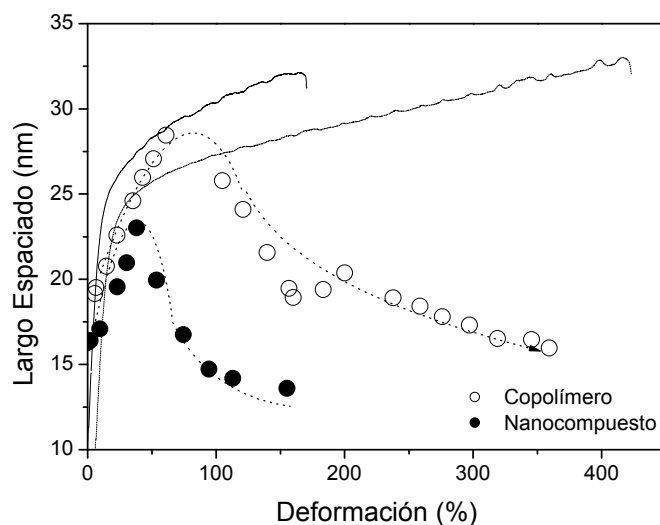


Figura IV.9. Evolución del largo espaciado meridional con la deformación para las muestras estudiadas junto a los perfiles de las curvas de tensión-deformación para cada caso.

Se puede observar como, en ambos casos, existe un incremento lineal del largo espaciado con la deformación hasta valores de la misma del 60% para el copolímero y del 40%, aproximadamente, para el nanocompuesto. Después de llegar a sus máximos valores se produce una disminución del largo espaciado para alcanzar, finalmente, valores ligeramente inferiores a los iniciales.

Como ya se ha descrito anteriormente, al llegar a un cierto valor de deformación aparece una estría ecuatorial, fenómeno que se da en ambas muestras. En la figura IV.10. se representan los perfiles de intensidad frente al vector de dispersión resultantes de la integración azimutal, realizada esta vez en la región ecuatorial ( $135^\circ < \varphi < 225^\circ$ ) de los diagramas, para aquellos casos en los que es posible observar dicha estría, tanto para el copolímero como para el nanocompuesto. En el caso del nanocompuesto, debido al elevado poder de dispersión de los nanotubos, este máximo ecuatorial no llega a quedar tan claramente definido como en el caso del copolímero.

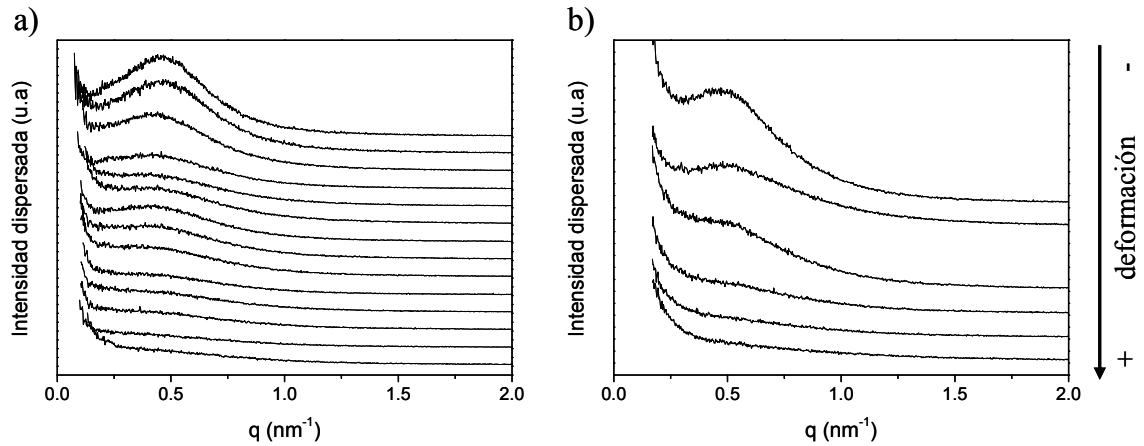


Figura IV.10. Evolución de la intensidad dispersada ecuatorial frente al vector de dispersión para el copolímero (a) y el nanocompuesto (b) a diferentes deformaciones.

La figura IV.11. representa el largo espaciado ecuatorial ( $L_{eq}$ ), calculado a partir de la posición del máximo que aparece en las curvas anteriormente representadas, en función de la deformación sufrida por las muestras,

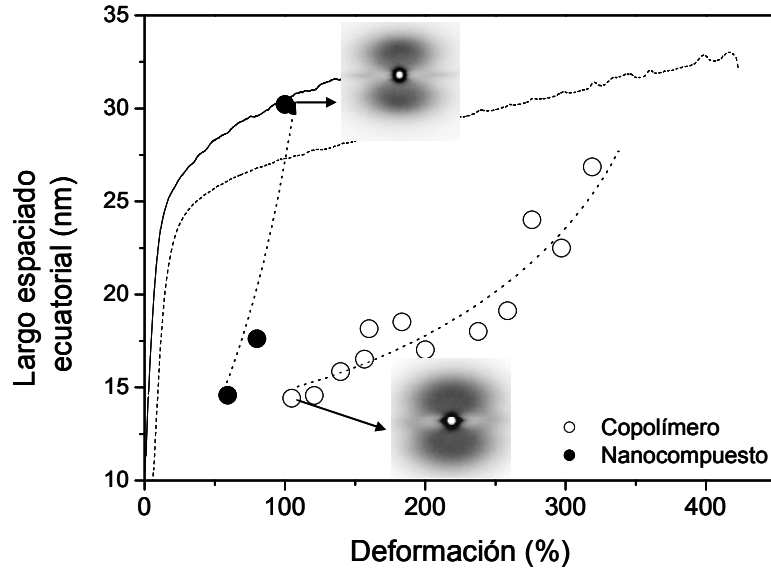


Figura IV.11. Evolución del largo espaciado ecuatorial con la deformación para las muestras estudiadas junto a los perfiles de las curvas de tensión-deformación para cada caso. Además se incluyen los diagramas de SAXS obtenidos en condiciones de deformación equivalente de las muestras.

Se puede ver cómo el valor de  $L_{ec}$  aumenta con la deformación en ambos casos. Los valores iniciales y finales que presentan ambas muestras no son muy diferentes, sin embargo, a deformaciones comparables, el valor del  $L_{ec}$  del nanocompuesto es bastante

más elevado que el del copolímero. En la figura se adjuntan los diagramas de rayos X correspondientes a esta situación. En el caso del copolímero el máximo en la estría ecuatorial se puede apreciar hasta deformaciones superiores al 300%, mientras que en el caso del material compuesto desaparece al alcanzar una deformación cercana al 100%.

La existencia de un segundo detector, situado mucho más cerca de la muestra que el primero, permite obtener información, simultáneamente, de los cambios estructurales que se producen en la fase cristalina durante la deformación de las muestras. Para ello se realiza, como se ha venido haciendo hasta ahora, una integración azimutal en todo el rango angular ( $0 < \varphi < 360^\circ$ ) para obtener, después, los correspondientes perfiles de intensidad radial frente a “q”.

La figura IV.12. muestra de qué manera van variando los difractogramas de WAXS a medida que avanza el experimento.

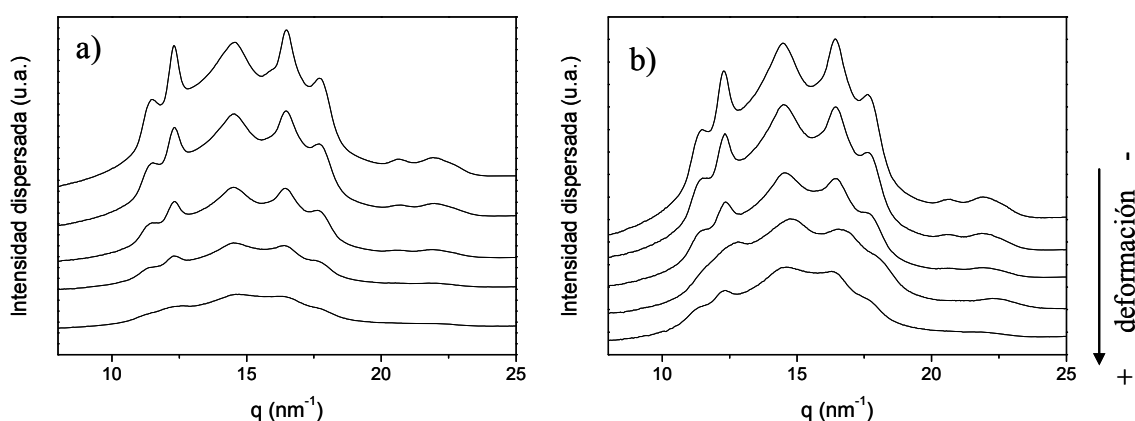


Figura IV.12. Evolución de los diagramas de WAXS durante el ensayo de tracción para el copolímero (a) y el nanocompuestos (b).

Como se puede observar en ambos experimentos, a medida que aumenta el grado de deformación se van destruyendo las estructuras cristalinas, lo que se traduce en una disminución de intensidad y el ensanchamiento de los picos de Bragg.

El grado de cristalinidad a lo largo del proceso se calculó empleando el método de separación de picos cristalinos, explicado en el capítulo II. La figura IV.13. sirve para comparar la evolución de este parámetro, en las dos muestras estudiadas, con la deformación a lo largo del experimento.

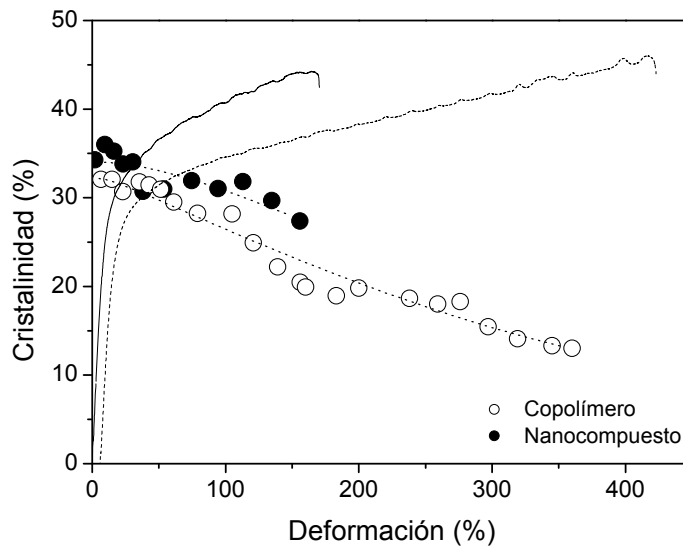


Figura IV.13. Evolución del grado de cristalinidad para copolímero y nanocompuesto a lo largo del proceso.

Como se observa, el grado de cristalinidad del nanocompuesto se mantiene ligeramente por encima a lo largo del proceso. En ambos casos, para deformaciones bajas (zona elástica) el grado de cristalinidad se mantiene aproximadamente constante, posteriormente, en el momento en que se pasa a la zona de deformación plástica y la deformación de la muestra sigue aumentando, empieza a disminuir de forma considerable. En el copolímero el grado de cristalinidad disminuye hasta en un 50%.

Mediante el análisis de los datos obtenidos a ángulos altos también es posible extraer información sobre el tamaño de cristal y, de esta forma, sobre la evolución de la perfección de los dominios cristalinos con la deformación. Para ello se utiliza la ecuación de Scherrer<sup>16</sup>, que sirve para determinar el tamaño de cristal aparente ACS (del inglés “*Apparent Crystallite Size*”) según:

$$ACS = \frac{0.9\lambda}{(\Delta 2\theta) \cos \theta} \quad \text{Ecuación IV.3.}$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación,  $\Delta 2\theta$  es la anchura a mitad de altura del pico estudiado medida en radianes y  $\theta$  es la mitad del ángulo de difracción del pico cristalino. En este caso se limitó el sector de integración al pico correspondiente a la reflexión 010 de la forma  $\alpha$  del PBT, de modo que se estudia el tamaño de cristal perpendicularmente a la dirección de tracción. Los límites de integración quedan definidos como:  $14^\circ < \theta < 17^\circ$  y  $-20^\circ < \varphi < 20^\circ$ . La figura IV.14. muestra la evolución del tamaño de cristal aparente con la deformación.

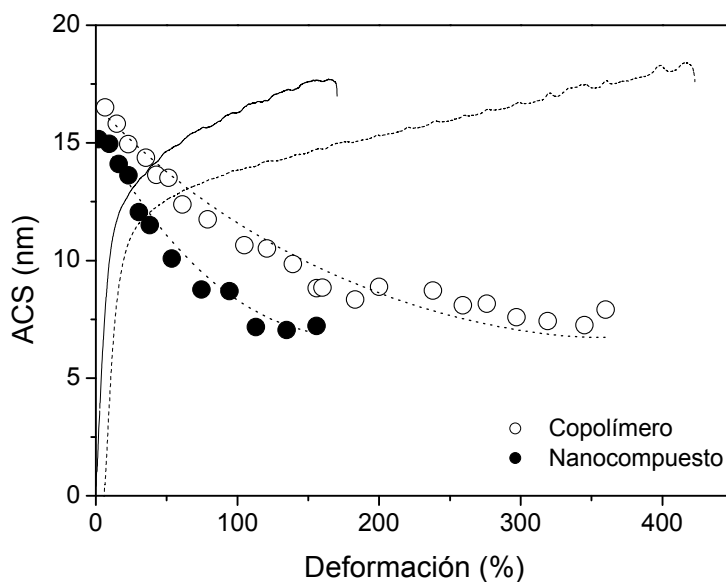


Figura IV.14. Evolución del tamaño de cristal aparente durante la deformación

Los resultados obtenidos muestran un valor ligeramente superior del tamaño aparente de cristal para el copolímero para grados de deformación equivalentes. Además, en ambos casos se produce una disminución del tamaño de cristal a medida que aumenta la deformación, como cabría esperar de acuerdo a la disminución de cristalinidad que se produce durante el proceso.

Para el estudio de la evolución de la orientación en las muestras estudiadas se recurre nuevamente a la función de Herman ( $f_2$ ).

En la figura IV.15. se esquematiza la sección empleada para el cálculo de  $f_2$  a partir de los diagramas de SAXS. Se escoge como eje de referencia (0-180°) el coincidente con la dirección de tracción durante el experimento,.

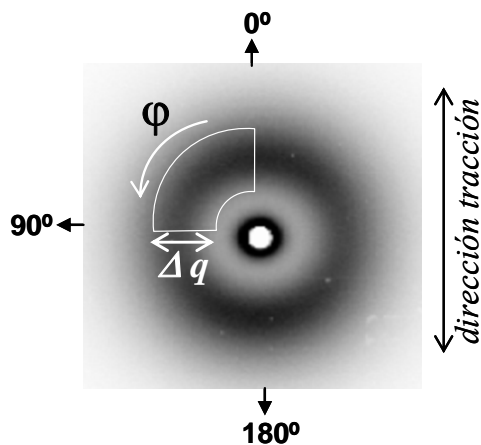


Figura IV.15. Esquema de la sección y ángulos azimutal empleado para el cálculo de la función de orientación e Herman.

En la figura IV.16. se compara la evolución de la función de Herman durante el proceso de estiramiento para las dos muestras estudiadas. Como se puede observar, en ambos casos  $f_2$  se mantiene en valores positivos durante todo el proceso. Inicialmente, este valor es mayor para la muestra que contiene nanotubos, lo que indica un mayor grado de orientación en la misma, como se puede apreciar al comparar los diagramas de SAXS iniciales de ambas muestras (figura IV.7.). La evolución de este parámetro es similar en ambos casos, produciéndose un marcado aumento de orientación una vez que se ha superado la zona de deformación elástica, durante los primeros estadios de deformación plástica, hasta que se alcanza un plató de valor más o menos constante. Hay que resaltar el hecho de que, si bien la orientación final que presentan las muestras en el momento de ruptura de la probeta es similar (aunque ligeramente menor para el copolímero), los valores de orientación para condiciones de deformación equivalente son significativamente mayores en el caso del nanocompuesto. Como se observa en los diagramas de SAXS (figura IV.7.), la intensidad dispersada tiende a concentrarse en la región meridional a medida que aumenta la deformación. De acuerdo con los valores de  $f_2$  recogidos en la gráfica, esto es indicativo de que la orientación preferencial alcanzada por las laminillas cristalinas es perpendicular a la dirección de tracción.

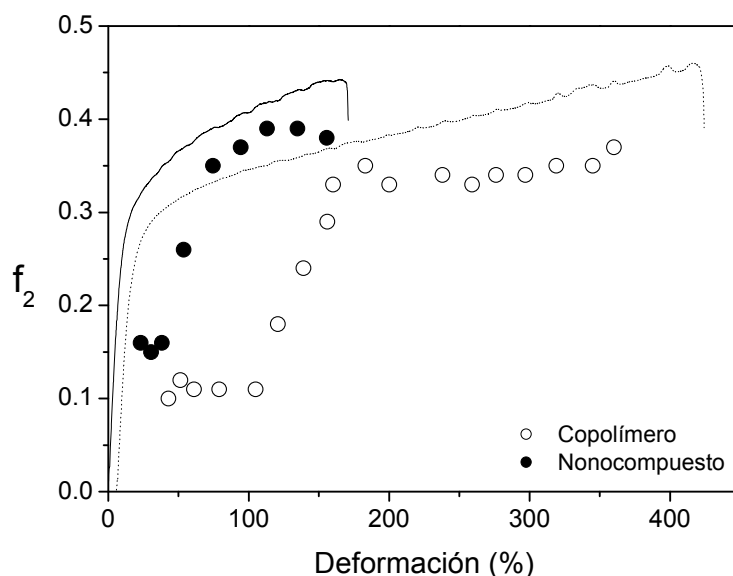


Figura IV.16. Evolución de la función de orientación de Herman durante la deformación

Los resultados obtenidos en este experimento permiten relacionar la deformación macroscópica que sufren copolímero y nanocompuesto con los cambios que dicha deformación induce en su nanoestructura. El diferente comportamiento

mecánico de ambos materiales se puede explicar, a su vez, por los diferentes cambios estructurales que sufre el copolímero cuando se encuentra en presencia de la fase de refuerzo.

Durante el proceso de deformación las cadenas amorfas tienden a alinearse en la dirección de la tensión de modo que las laminillas cristalinas tienden a orientarse perpendicularmente a dicha dirección aumentando, por tanto, el grado de orientación a medida que aumenta el grado de deformación. En el presente estudio se reproduce el comportamiento general encontrado en este tipo de materiales<sup>14,15,17</sup>, si bien, la presencia de nanotubos de carbono hace que aparezcan algunas diferencias estructurales que afectan al comportamiento mecánico del material nanocompuesto.

El modelo representado en la figura IV.17. sirve para esquematizar los cambios estructurales que se producen en el copolímero a lo largo del ensayo de tracción.

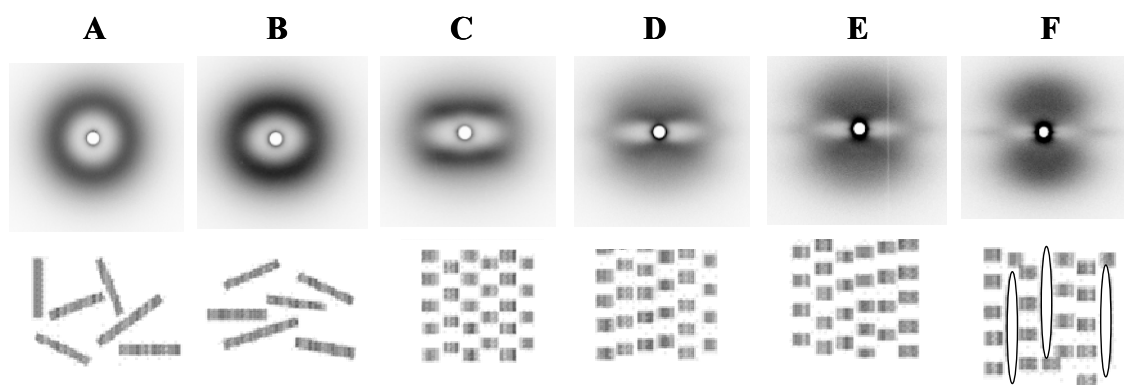


Figura IV.17. Evolución de los diagramas de rayos X correspondientes a distintos estados de deformación del copolímero junto con un esquema de la microestructura propuesta. Los dominios cristalinos se representan mediante estructuras ralladas y la denominada “soft needle phase” mediante óvalos alargados.

De acuerdo con los datos obtenidos, el copolímero presenta inicialmente un anillo de dispersión totalmente isotrópico indicativo del desorden laminar presente en la matriz polimérica (fig.IV.17.A). Si aumenta la tensión se puede ver cómo la intensidad deja de ser simétrica y empieza a concentrarse en el meridiano (fig.IV.17.B) lo cual es señal de que se está produciendo un reordenamiento de las laminillas cristalinas. El hecho de que durante esta primera parte de la deformación el valor de la cristalinidad permanezca constante deja claro que no se produce destrucción de los dominios cristalinos. Lo único que se aprecia es cómo aumenta el valor del largo espaciado meridional (figura IV.9.), es decir, cómo los dominios cristalinos se alejan unos de otros debido al estiramiento de las cadenas en las regiones amorfas que los mantienen unidos.

De acuerdo con lo explicado hasta ahora, si en este momento cesase la fuerza, la muestra recuperaría su forma original porque las cadenas amorfas, obligadas a estar estiradas, relajarían para disminuir su energía, recuperando, así, su forma original. Sin embargo, la deformación a la que se somete la muestra sigue aumentando y se entra en la zona de deformación plástica, no recuperable. La tasa de crecimiento de la tensión con la deformación comienza a disminuir a partir de deformaciones del 40 % aproximadamente. En este momento, como se puede extraer de las relaciones de cristalinidad y tamaño aparente de cristal anteriormente mostradas (figuras IV.13. y IV.14.), la fase cristalina empieza a destruirse y ambos valores empiezan a disminuir. De acuerdo con lo mostrado en el esquema, en este momento aparece un diagrama de cuatro puntos<sup>18</sup> (fig.IV.17.C), para, a continuación, generar un máximo ecuatorial (fig.IV.17.D) que aumenta a medida que lo hace la deformación de la muestra (figura IV.10.). Lo que sucede en ese momento es que los dominios cristalinos parcialmente destruidos, conectados mediante cadenas de enlace, se reordenan formando microfibrillas. El aumento de la deformación a partir de este momento hace que ese máximo ecuatorial se transforme en una estría continua (E). En este momento, según ha sido previamente reportado<sup>15</sup>, el material que formaba parte de las estructuras cristalinas que han sido destruidas da lugar a una nueva fase denominada “agujas flexibles” (del inglés “*soft needles*”), ordenadas paralelamente a la dirección de la tensión y responsables de esa estría ecuatorial. Es el momento que precede a la rotura del material.

El caso del material compuesto es similar pero presenta algunas diferencias, debido, como se comprobará, a la presencia de una fase de refuerzo. La figura IV.18. muestra un modelo que servirá para comparar el comportamiento del nanocompuesto con el que presenta el copolímero.

En primer lugar hay que destacar que, desde un primer momento, existe un cierto grado de orientación en los dominios cristalinos del nanocompuesto (fig.IV.18.A). Como se ha comentado, esto se debe al efecto de plantilla de los nanotubos, que actúan como agentes nucleantes durante el procesado de la muestra, aportando superficies donde el polímero puede cristalizar. De hecho, el grado de cristalinidad es superior en el caso del nanocompuesto (figura IV.13.), mientras que el tamaño de cristal es ligeramente menor en presencia de nanotubos (figura IV.14.).

El comportamiento durante la fase de deformación elástica es similar, con el consiguiente reordenamiento de las cadenas poliméricas y dominios cristalinos, dando



lugar a un arco anisotrópico en el diagrama (fig.IV.18.B). Sin embargo, a pesar de que en el nanocompuesto también se produce un aumento del largo espaciado, éste es menor que en el caso del copolímero, lo cual puede indicar que las cadenas amorfas no tienen la misma libertad para deformarse y estirarse en presencia de los nanotubos de carbono, haciendo que los dominios cristalinos permanezcan más cerca unos de otros. Es decir, los nanotubos pueden estar actuando como anclajes, impidiendo el estiramiento de las cadenas poliméricas que forman parte de las zonas amorfas y, por tanto, dando lugar a un menor valor del largo espaciado.

Si la deformación sigue aumentando entramos en la zona de deformación plástica. En este caso, la tasa de crecimiento de la tensión disminuye a partir de deformaciones del 25% aproximadamente.

El aumento de deformación, en este caso, es más efectivo en provocar el ordenamiento laminar perpendicularmente a la dirección de estirado, sin embargo, una vez que entramos en la región de deformación plástica no llega a diferenciarse tan claramente el diagrama de 4 puntos (fig.IV.18.C) ya que, posiblemente, la presencia de los nanotubos distorsione la estructura generada.

Nuevamente aparece un largo espaciado ecuatorial, aunque su valor es bastante más elevado que en el copolímero para deformaciones equivalentes. Como se ha explicado, este largo espaciado puede estar asociado al reagrupamiento en forma de fibrillas que sufren los dominios cristalinos generados después de la destrucción de las laminillas primarias. Aparentemente, la presencia de los nanotubos influye en esta fase aumentando la efectividad de la tensión a la hora de destruir las laminillas cristalinas. Si se observa la estructura generada en presencia de los nanotubos (fig.IV.18.D), habrá bloques cristalinos anclados a las paredes de los mismos, lo cual dificulta mucho su libertad de desplazamiento y, consecuentemente, disminuye el tiempo necesario para ser destruidos. Este efecto se ha observado anteriormente en sistemas compuestos en los que la fase de refuerzo está formada por fibras<sup>19</sup>. En este caso, las superficies actúan como agentes nucleantes y los dominios cristalinos se desarrollan a partir de ellas, generando una interfase capaz de mejorar la transmisión del esfuerzo hacia las nanopartículas, como se explicaba en la sección anterior. También en el caso del material nanocompuesto se aprecia la aparición de la “*soft needle phase*”. El aumento de la tensión provoca, también en este caso, la aparición de una estría ecuatorial pero a valores menores que en el caso del copolímero (95% de deformación).

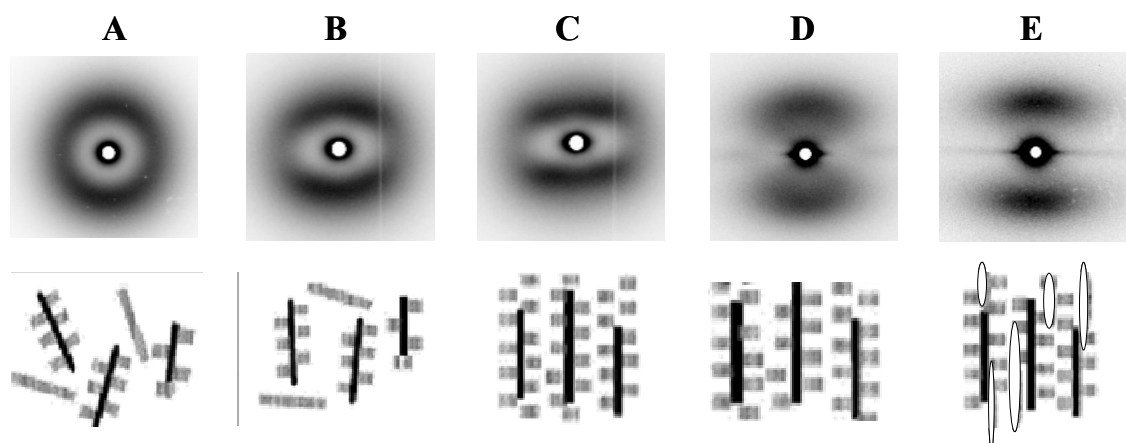


Figura IV.18. Evolución de los diagramas de rayos X correspondientes a distintos estados de deformación del nanocompuesto junto con la nanoestructura propuesta. Los dominios cristalinos se representan mediante estructuras ralladas, las estructuras ovaladas corresponden a la fase “soft needle” y los nanotubos se representan mediante varillas de color negro.

## IV.2. Propiedades eléctricas de materiales nanocompuestos basados en PET/SWCNT. Influencia del procesado.

Esta sección se dedicará al estudio de las propiedades conductoras de materiales compuestos, basados en PET y nanotubos de carbono, obtenidos mediante dos métodos diferentes, ambos de interés por su potencial de escalado a nivel industrial. Además, se mostrarán resultados referentes a las propiedades ópticas que presentan dichos materiales.

Como se mostrará a continuación, es posible obtener materiales compuestos con propiedades conductoras manteniendo un interesante nivel de transparencia, lo que, de cara a posibles aplicaciones, dota a estos materiales de gran interés.

Por otro lado, como ya se ha mencionado, uno de los factores fundamentales para que las propiedades de los nanotubos de carbono sean transmitidas de forma efectiva a la matriz es alcanzar un elevado grado de dispersión de las nanopartículas en su seno. Los resultados obtenidos se discutirán en base a este parámetro, estudiado mediante diferentes técnicas.

La conductividad de estos materiales se estudió mediante la técnica de espectroscopia dieléctrica, explicada en el Capítulo II de esta tesis. Los estudios se llevaron a cabo en películas preparadas mediante moldeo por compresión. Las

condiciones de preparación se detallaron anteriormente. La tabla IV.1. recoge los valores de espesor obtenidos (en micras) para las diferentes muestras preparadas.

| [SWCNT] % en peso | Mezcla en fundido | Polimerización in situ |
|-------------------|-------------------|------------------------|
| 0                 | 270               | 260                    |
| 0.02              | 260               | -                      |
| 0.1               | 270               | 250                    |
| 0.2               | 270               | 280                    |
| 0.3               | -                 | 220                    |
| 0.5               | 250               | -                      |
| 1.5               | 300               | -                      |
| 3                 | 280               | -                      |
| 5                 | 270               | -                      |

Tabla IV.1. Espesores (en  $\mu\text{m}$ ) de las películas preparadas mediante moldeo por compresión.

Previamente a la realización de las medidas se sometió a las películas a un proceso de “*sputtering*” para recubrirlas con electrodos circulares de oro de 20 mm de diámetro con el fin de facilitar el contacto con las placas del condensador, como se esquematiza en la figura II.26.

#### IV.2.1. Propiedades eléctricas de nanocompuestos de PET/SWCNT obtenidos mediante mezcla directa en fundido.

La permitividad compleja ( $\epsilon^*$ ) de las muestras se midió en función de la frecuencia, en el rango comprendido entre  $10^{-1}$ - $10^6$  Hz y para temperaturas desde 123 hasta 423 K. El valor de la conductividad eléctrica en función de la frecuencia se obtuvo aplicando la relación

$$\sigma(F) = \epsilon_0 2\pi F \epsilon'' \quad \text{Ecuación IV.4}$$

donde F es la frecuencia,  $\epsilon_0$  es la permitividad eléctrica del vacío y  $\epsilon''$  la permitividad dieléctrica obtenida durante las medidas.

La figura IV.19. muestra la conductividad obtenida en función de la frecuencia, a temperatura ambiente, para las diferentes muestras de PET/SWCNT obtenidas mediante mezcla directa en fundido.

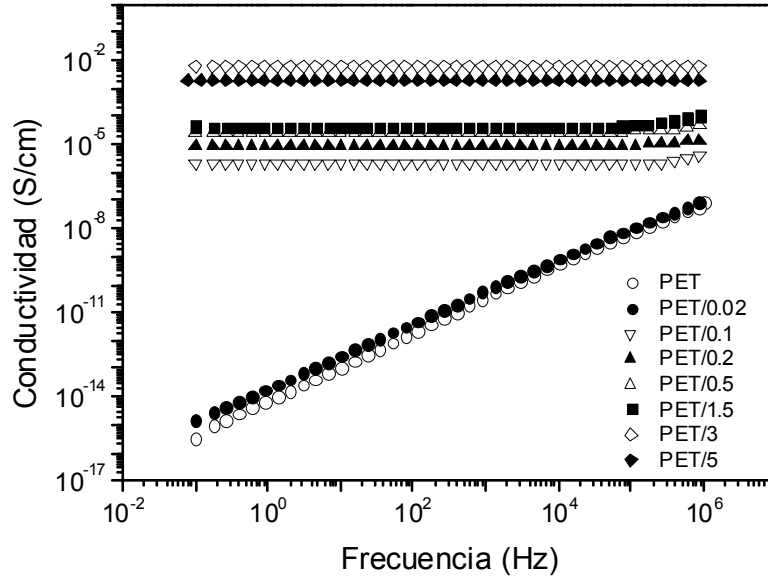


Figura IV.19. Conductividad eléctrica en función de la frecuencia para muestras de PET/SWCNT obtenidas mediante mezcla directa en fundido

Como se puede observar, tanto la matriz de PET como la muestra con menor concentración de nanotubos (0.02% en peso) presentan una relación lineal en la que la conductividad varía linealmente con la frecuencia, con una pendiente  $\approx 1$ , de acuerdo con la ecuación IV.4. Esto es característico del comportamiento de un material dieléctrico<sup>20,21</sup>. El resto de las muestras, con mayor concentración de nanotubos de carbono, presentan un comportamiento que puede describirse a través de la denominada respuesta dinámica universal<sup>22,23</sup>, definida por una ley de tipo:

$$\sigma(F) = \sigma_{dc} + \sigma_{ac} = \sigma_{dc} + A \cdot F^S \quad \text{Ecuación IV.5.}$$

donde  $\sigma_{dc}$  es la conductividad de la corriente directa independiente de la frecuencia y  $0 < S < 1$ . Esta ley introduce un parámetro  $F_c$  denominado frecuencia crítica, por encima de la cual  $\sigma(F) = \sigma_{ac} \propto F^S$ , es decir, la conductividad presenta un comportamiento dependiente de la frecuencia. En las muestras que contienen entre 0.5 y 1.5% de nanotubos de carbono se puede apreciar cómo, en la región de más altas frecuencias, la conductividad deja de ser constante y muestra un ligero aumento con la frecuencia. Este efecto ha sido explicado como una consecuencia de la naturaleza fractal que posee la red de percolación<sup>24</sup> formada por el nanoaditivo y que, como se verá posteriormente, está de acuerdo con estudios de dispersión de rayos X realizados en los mismos

materiales, en los que se demuestra que, efectivamente, los agregados de nanopartículas presentes en la matriz muestran este tipo de geometría.

Representando  $\sigma_{dc}$  (considerando este valor como el obtenido para la frecuencia más baja medida, 0.1 Hz.), en función de la concentración de nanotubos presente en las muestras se obtiene la figura IV.20.

Como se puede observar, existe un salto en el valor de conductividad entre la muestra que contiene un 0.02% en peso de nanotubos, que se comporta como un material aislante, y la siguiente concentración, con un 0.1% y comportamiento de conductor. El valor de la conductividad se incrementa en varios órdenes de magnitud.

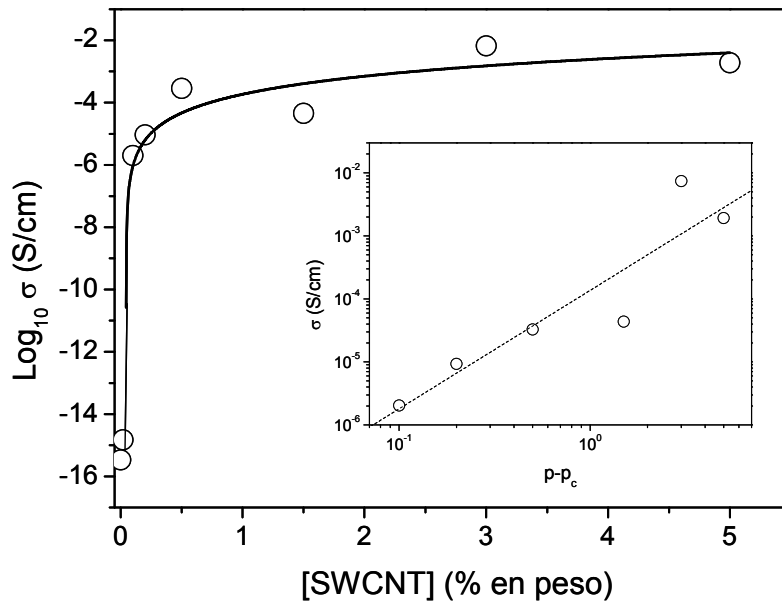


Figura IV.20. Conductividad eléctrica en función de la frecuencia para muestras de PET/SWCNT obtenidas mediante mezcla directa en fundido

Este comportamiento se puede explicar mediante la teoría de la percolación<sup>25,26</sup>, según la cual, el brusco salto en conductividad se debe a que, en un momento dado, la concentración de fase dispersa alcanza un valor crítico, denominado límite de percolación ( $\phi_c$ ), que permite la creación de un camino continuo, formado por nanotubos de carbono, capaz de transmitir la corriente eléctrica a través del material, transformando su comportamiento de aislante a conductor. A medida que aumenta la cantidad de nanopartículas presentes en la matriz, se incrementa el número de “caminos” posibles, permitiendo una mayor capacidad conductora.

La conductividad por encima del límite de percolación se puede explicar mediante la siguiente ley:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 (\phi - \phi_c)^t \quad \text{Ecuación IV.6.}$$

donde  $\sigma_0$  es un factor de escala comparable a la conductividad efectiva del refuerzo<sup>27</sup>,  $\phi$  es la fracción en peso de la fase de refuerzo,  $\phi_c$  es el límite de percolación, es decir, la concentración a partir de la cual el material pasa a comportarse como conductor y  $t$  es el exponente crítico, que depende de la dimensionalidad del sistema<sup>25,26</sup>. Los valores teóricos calculados para este parámetro, así como los directamente obtenidos de la observación experimental en muestras con aditivos isotrópicos<sup>20</sup> o con formas de fibra<sup>21</sup>, se sitúan entre 1.6 y 2 para sistemas tridimensionales donde el aditivo conductor se encuentra aleatoriamente distribuido.

Ajustando los valores de conductividad obtenidos en función de la concentración se obtienen valores de  $\phi_c=0.024$  y  $t=1.79$ . Una visualización de la calidad del ajuste se puede obtener de una representación doble logarítmica de la conductividad eléctrica frente a  $(\phi-\phi_c)$  (figura IV.19. interior) La curva teórica trazada a partir de esos valores se representa en la figura IV.20. y, como puede apreciarse, se ajusta de manera adecuada para describir el comportamiento que siguen estos materiales.

Para conocer los mecanismos responsables de la conducción es pertinente realizar un estudio de la dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura. En la figura IV.21. se representa la conductividad eléctrica en función de  $T^{-1}$  para las muestras estudiadas. Las curvas han sido desplazadas verticalmente para facilitar la comparación. La variación de la conductividad es evidente en el rango de temperaturas estudiado (123-423 K).

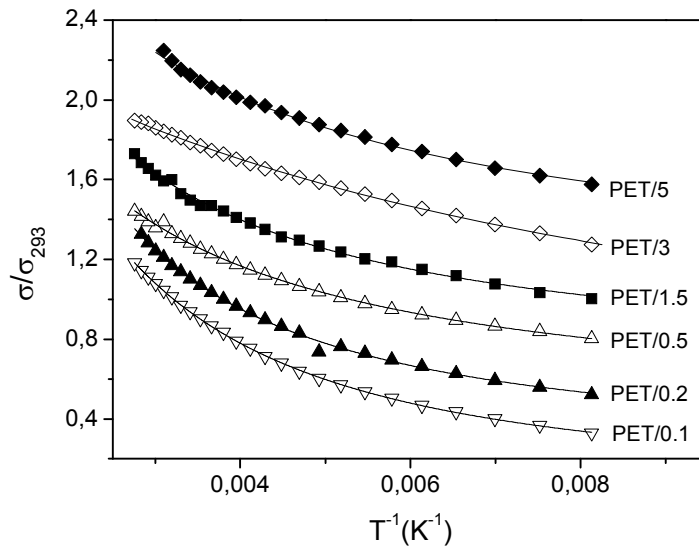


Figura IV.21. Conductividad medida en función del inverso de la temperatura para las distintas muestras estudiadas. El ajuste al modelo propuesto se muestra para las muestras con menor concentración de nanotubos

Los modelos basados en la teoría de la percolación, creados para explicar los mecanismos de conducción en materiales compuestos, asumen un contacto directo entre las partículas de la fase de refuerzo<sup>25</sup>, sin embargo, en realidad, esas partículas suelen encontrarse recubiertas por una capa aislante de polímero, por lo que se acepta que la conducción se pueda realizar, en parte, mediante un mecanismo de efecto túnel en el que los electrones pueden superar una barrera de potencial dependiente de la distancia entre partículas.

Teóricamente, la conducción eléctrica a través de una unión aislante producida como consecuencia del efecto túnel convencional es independiente de la temperatura<sup>28</sup>, sin embargo, como se puede observar en la gráfica, a medida que la temperatura disminuye se produce una disminución de la conductividad.

Existen diferentes teorías que explican esa dependencia de la conductividad con la temperatura. En este caso, el denominado modelo de *efecto túnel inducido por fluctuaciones térmicas*<sup>20,29,30</sup> es el que ha resultado más adecuado a la hora de describir el comportamiento de estos materiales. Según este modelo, la dependencia de la conductividad con la temperatura sigue una ley descrita como:

$$\sigma_{dc} \propto \exp\left[-\frac{T_1}{T + T_0}\right] \quad \text{Ecuación IV.7.}$$

donde

$$T_1 = \frac{wA\varepsilon_0^2}{8\pi k} \quad \text{Ecuación IV.7.a}$$

$$T_0 = \frac{2T_1}{\pi\chi w} \quad \text{Ecuación IV.7.b}$$

con  $\chi = \sqrt{2mV_0/h^2}$  y  $\varepsilon_0 = 4V_0/\varepsilon w$ , donde  $m$  y  $e$  representan la masa y carga del electrón, respectivamente,  $V_0$  es la altura de la barrera de potencial,  $w$  es la distancia interparticular y  $A$  el área del condensador formado por partículas conductoras y matriz dieléctrica.

En la figura IV.21. se muestra el ajuste de los datos experimentales a este modelo (líneas continuas) para las muestras con concentraciones de nanotubos de carbono desde 0.1 hasta 5% en peso y, como se puede observar, la correlación entre ambos parámetros es buena.

Los valores de  $T_1$  y  $T_0$  obtenidos de las curvas de ajuste se resumen en la tabla IV.2.

|         | $T_0$ | $T_1$  |
|---------|-------|--------|
| PET/0.1 | 209.3 | 911.2  |
| PET/0.2 | 292.2 | 1215.9 |
| PET/0.5 | 203   | 614.2  |
| PET/1.5 | 240.2 | 769    |
| PET/3   | 12.2  | 168.7  |
| PET/5   | 103.6 | 411.7  |

Tabla IV.2. Valores de  $T_0$  y  $T_1$  para muestras de PET/SWCNT (MD)

Hay que señalar que los valores de  $T_0$  y  $T_1$  se relacionan con la temperatura a partir de la cual las fluctuaciones térmicas comienzan a tener importancia y con el valor de la barrera de energía de la capa aislante que ha de superar el transportador de carga, respectivamente<sup>30</sup>.



#### IV.2.2. Propiedades eléctricas de nanocompuestos de PET/SWCNT obtenidos mediante polimerización in situ.

La figura IV.22. muestra la conductividad obtenida en función de la frecuencia, a temperatura ambiente, para las diferentes muestras de PET/SWCNT obtenidas mediante polimerización in situ. Solamente se incluyen las muestras que contienen nanotubos de carbono, dado que el comportamiento de la matriz se mostró anteriormente.

En este caso, para las muestras con menor concentración de nanotubos de carbono, se puede apreciar claramente la existencia de una frecuencia crítica, por encima de la cual el comportamiento de la conductividad es dependiente de la frecuencia.

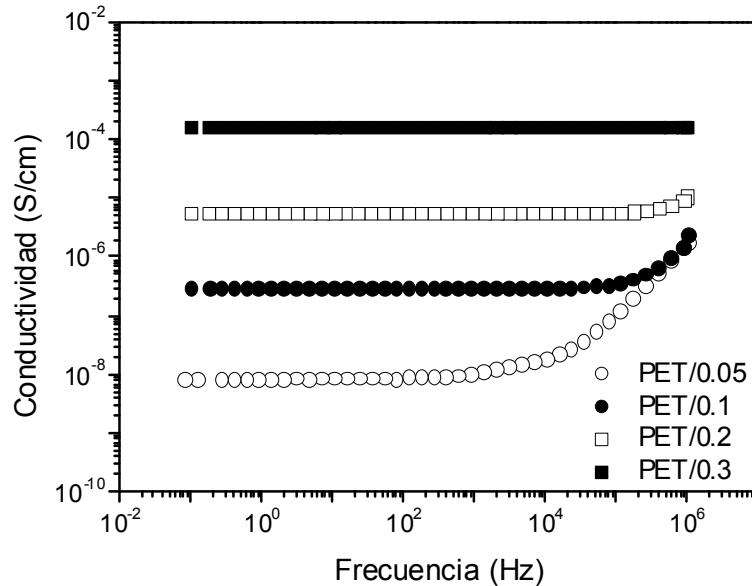


Figura IV.22. Conductividad eléctrica en función de la frecuencia para muestras de PET/SWCNT obtenidas mediante polimerización in situ.

Siguiendo con el mismo procedimiento del apartado anterior, se representa  $\sigma_{dc}$  en función de la concentración de nanotubos (figura IV.23.). Nuevamente se representa en el interior de la figura la relación log-log entre la conductividad y la concentración corregida de cuyo ajuste se obtienen los valores de interés. En este caso  $t=1.87$  y  $\phi_c=0.048$ , lo que supone un buen acuerdo con los valores teóricos de  $t$ , obteniendo, además, un límite de percolación muy bajo pero superior al obtenido en las muestras preparadas mediante mezcla directa en fundido. En la figura se representa también la

curva de percolación obtenida tras aplicar la ecuación IV.6. para describir la respuesta de estos materiales.

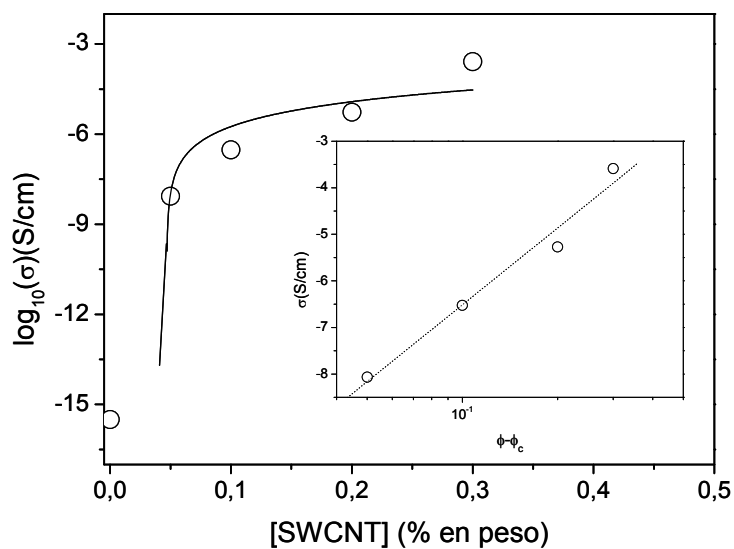


Figura IV.23. Conductividad eléctrica en función de la frecuencia para muestras de PET/SWCNT obtenidas mediante polimerización in situ.

La evolución de la conductividad característica en el rango de temperaturas estudiado aparece en el figura IV.24.

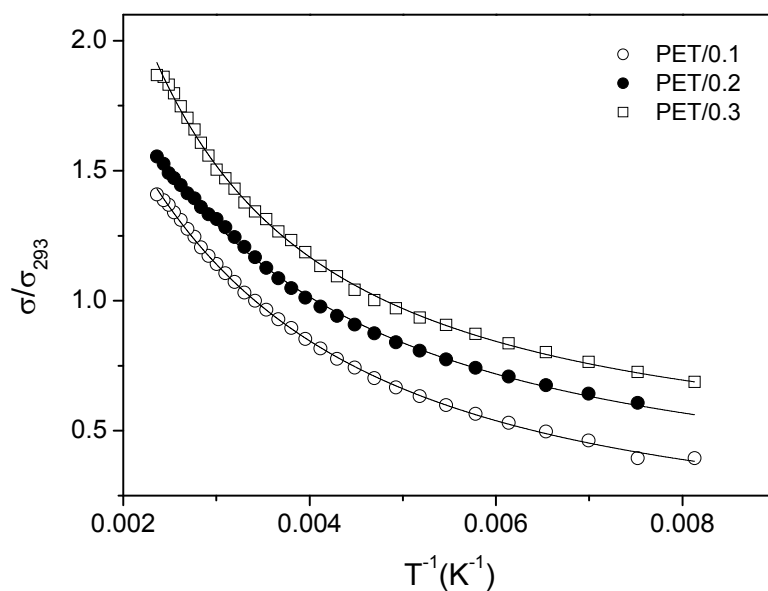


Figura IV.24. Conductividad característica medida en función de la temperatura para las distintas muestras estudiadas y ajuste al modelo aplicado.

En este caso también es posible observar cómo se produce una disminución de la conductividad con la temperatura, lo que indica la influencia de las excitaciones térmicas en el mecanismo de conducción. El ajuste de los datos experimentales recogidos se ha realizado recurriendo nuevamente al modelo de conductividad mediante *efecto túnel inducido por fluctuaciones térmicas*, y, como puede observarse, las curvas obtenidas describen correctamente la respuesta experimental.

Los valores de  $T_0$  y  $T_1$  obtenidos en este caso se recogen en la tabla IV.3.

|         | $T_0$ | $T_1$  |
|---------|-------|--------|
| PET/0.1 | 159.9 | 725.2  |
| PET/0.2 | 161.1 | 696.1  |
| PET/0.3 | 245.8 | 1232.4 |

Tabla IV.3. Valores de  $T_0$  y  $T_1$  para muestras de PET/SWCNT (PI)

Como se ha comprobado, los nanotubos de carbono son un aditivo efectivo para transformar las propiedades dieléctricas de una matriz de PET y obtener un material con propiedades conductoras. Los métodos de preparación empleados resultan muy interesantes por dos razones fundamentales. Por un lado son métodos sencillos y potencialmente apropiados para ser llevados a nivel industrial; por otro, los límites de percolación hallados son bajos, si se comparan con los valores encontrados en la bibliografía para materiales basados en SWCNT, ya sea mediante deposición de disoluciones o desde fluidos poliméricos<sup>31,32,33</sup> o por métodos más complejos, como métodos de coagulación<sup>34</sup> o funcionalización de nanotubos para obtener disoluciones homogéneas<sup>35</sup>.

Como se puede observar, si bien para ambos métodos de preparación los límites de percolación son muy bajos, el obtenido mediante mezcla directa en fundido (MD) es prácticamente la mitad del obtenido mediante la polimerización in situ (PI). De hecho, para concentraciones de nanotubos comparables, los materiales obtenidos por el primer método muestran valores superiores de conductividad, como se puede observar en la figura IV.25. donde se incluyen las conductividades y curvas de percolación para ambos materiales, facilitando su comparación.

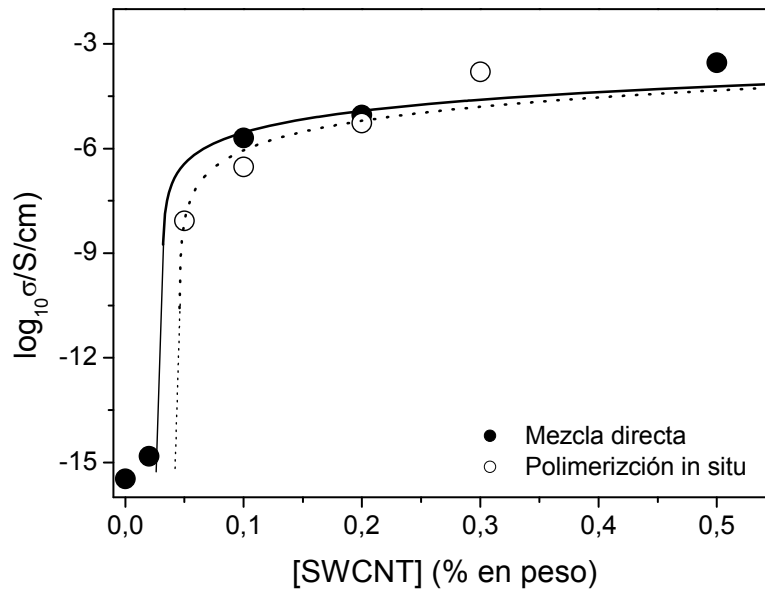


Figura IV.25. Comparación de las curvas de percolación obtenidas para las dos series de muestras: MD (---) y PI (—)

Esta pequeña diferencia parece apoyar el hecho de que la conductividad en estos materiales compuestos no depende únicamente de la morfología del aditivo y de su relación de aspecto, sino que parece estar relacionado también con el nivel de agregación del mismo<sup>36,37,38</sup>.

Como se ha mostrado anteriormente, la mezcla directa en fundido no es un método tan efectivo como el de polimerización in situ para romper de forma eficiente los aglomerados de nanotubos que se forman debido a la naturaleza de estas moléculas.

A tenor de los resultados obtenidos, parece claro que el hecho de que exista un cierto nivel de agregación favorece la conductividad en estos materiales nanocompuestos, aumentando la efectividad de la red de percolación que forman las partículas.

Por otro lado, se ha demostrado que los mecanismos de conducción no se pueden describir mediante el efecto túnel clásico, ya que la conductividad varía en función de la temperatura. De los modelos estudiados, el que mejor se adapta para explicar estas variaciones es el denominado de *efecto túnel inducido por fluctuaciones térmicas*.

### IV.3. Propiedades ópticas de materiales nanocompuestos basados en PET/SWCNT: Polimerización in situ frente a mezcla en fundido.

En esta sección se presentan los resultados correspondientes a las medidas de transparencia realizadas en las películas preparadas mediante moldeo por compresión basadas en materiales nanocompuestos de PET y SWCNT.

El equipo utilizado para realizar las medidas fue un Haze-gard plus (Byk–Gardner) (figura IV.26.a), que cumple con la norma ASTM D1003-95 “Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics” y permite, por tanto, la obtención de resultados homologables.

Dado que el tamaño de muestra no era suficientemente grande como para utilizar la apertura óptica propia del equipo fue necesario el uso de una máscara, fabricada con cartulina negra (papel Canson de ref. 160 g.). La figura IV.26.b. muestra en detalle la colocación final de las muestras durante las medidas.

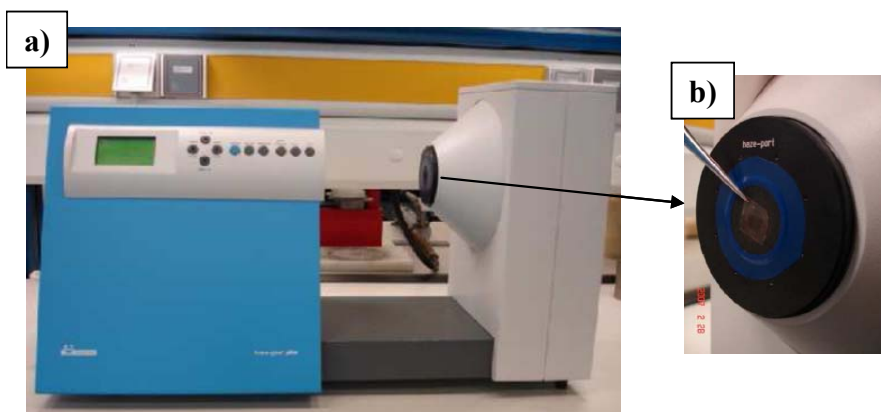


Figura IV.26. (a) Equipo Haze-gard Plus empleado durante las medidas. (b) Detalle de la colocación de la muestra después de disminuir la apertura del equipo para adaptarla al tamaño de las muestras.

Para comparar las propiedades ópticas de estos materiales se realizaron medidas de transmitancia en películas preparadas mediante moldeo por compresión. La transmisión local o transmitancia es la relación entre las intensidades de la luz incidente y transmitida ( $I_T/I_0$ ) y depende de las características de absorción del material así como de las condiciones superficiales de la primera capa de muestra. Dado que la luz incide normalmente al plano de muestra se considera que los cambios de intensidad producidos en el haz de luz se deben a las propiedades de absorción y dispersión características de los materiales estudiados.

La figura IV.27. muestra los datos de transmitancia obtenidos para las dos series de muestras estudiadas.

Como se puede observar en la figura, para ambas series de nanocompuestos se produce un descenso muy acusado en el valor de transmitancia a medida que aumenta la concentración de nanotubos en la matriz. Hay que resaltar el hecho de que, para concentraciones comparables de nanotubos de carbono, la transmitancia en la serie de muestras preparadas mediante mezcla directa presenta valores mucho mayores. Por ejemplo, si se compara este valor para las muestras que contienen un 0.1% de SWCNT se encuentra que la transmitancia de la muestra preparada mediante mezcla directa es cinco veces mayor que la obtenida mediante polimerización in situ, manteniéndose en valores de alrededor del 30%. Al alcanzar concentraciones de 0.3% en películas obtenidas mediante polimerización in situ, la muestra se vuelve prácticamente opaca. En el caso de los nanocompuestos obtenidos por mezcla directa, la opacidad llega para concentraciones de un 0.5% en peso de fase de refuerzo.

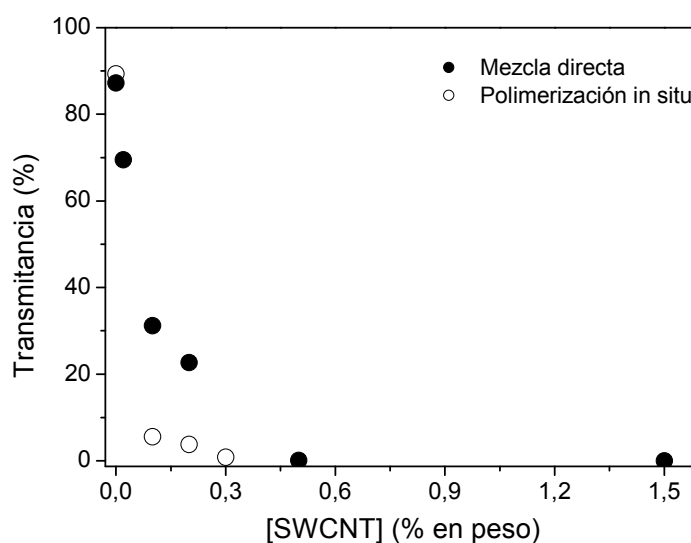


Figura IV.27. Valores de transparencia medidos en función de la concentración de nanotubos para las dos series de muestras estudiadas

La figura IV.28.a. permite apreciar la diferencia de transparencia que presentan dos muestras preparadas mediante los dos métodos que se están comparando.

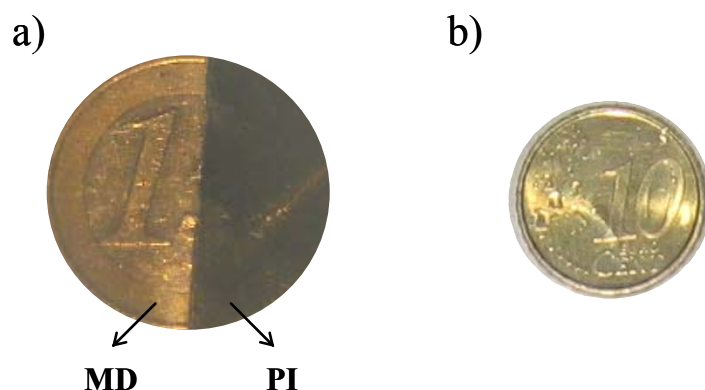


Figura IV.28. (a) Moneda de 1 euro vista a través de dos películas de PET con un 0.1% en peso de SWCNT preparadas por dos métodos diferentes. (b) moneda de 10 céntimos vista a través de una película de PET/0.02 preparada mediante MD.

La figura IV.28.a. corresponde a la fotografía de una moneda de 1€ tomada a través dos películas con una concentración de 0.1% de SWCNT colocadas paralelas entre si y sobre la moneda. Como se puede observar, la diferencia en transparencia que presentan es clara. Mientras que la película preparada mediante mezcla directa (MD) permite distinguir claramente la moneda, la muestra preparada mediante polimerización in situ (PI) no lo hace. El espesor de ambas es comparable y, de hecho, ligeramente superior para la película preparada mediante mezcla directa, como se recoge en la tabla IV.1.

La imagen de la derecha (figura IV.28.b) corresponde a una fotografía de una moneda de 10 céntimos de euro tomada a través de una película que contiene un 0.02% de SWCNT (justo por debajo del límite de percolación de estos materiales) preparada mediante mezcla directa. La transparencia que presenta esta película, con un espesor de 260  $\mu\text{m}$ , se mantiene en un nivel cercano al 70%.

Los resultados obtenidos en las dos secciones anteriores permiten apreciar una clara influencia del método de preparación en las propiedades que presentan estos materiales.

Es conocido que la presencia de micro heterogeneidades en un material, como pueden ser la presencia de cristales en polímeros semicristalinos o de aditivos en un material compuesto, perturba la transmisión de luz a su través, actuando como centros de dispersión. Como resultado de este efecto se produce una disminución de la intensidad de la luz transmitida en la dirección del haz incidente.

De nuevo, se pueden considerar las diferencias en las propiedades ópticas como resultado del distinto grado de agregación de las nanopartículas en las muestras

estudiadas. Como se señalaba en la sección anterior, el método de enfriamiento rápido o “*quenching*” es suficientemente efectivo como para impedir la cristalización del material, por lo que el nivel de cristalinidad en las películas estudiadas es muy bajo ( $\approx 5\%$ ). Considerando que las muestras son, esencialmente, amorfas, se puede suponer que la luz es dispersada casi exclusivamente por el aditivo presente en las mismas.

La menor transparencia que presenta la serie sintetizada mediante polimerización *in situ* se puede relacionar con una mejor dispersión de las nanopartículas en este caso, que se traduciría en un aumento del número de centros de dispersión, como se intenta representar en el modelo propuesto en la figura IV.29.

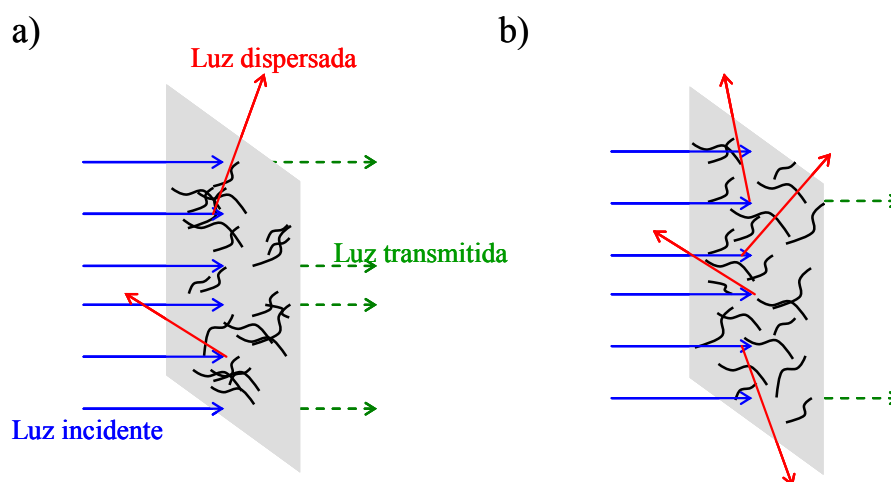


Figura IV.29. Modelo propuesto para explicar la mayor transparencia obtenida en películas preparadas mediante mezcla directa (a) en base al menor número de centros de dispersión que presenta en comparación con el material preparado mediante polimerización *in situ* (b).

La figura IV.30. muestra la relación existente entre la conductividad y la transparencia de los materiales estudiados.

Se puede observar como el aumento en conductividad se alcanza a costa de una disminución en la transparencia, como consecuencia del incremento en la cantidad de nanotubos que es necesario emplear. No obstante, en la figura se representan los valores aproximados de conductividad y transparencia para una hipotética muestra, preparada mediante mezcla directa en fundido, que contuviese la concentración crítica de fase dispersa correspondiente al límite de percolación y, como se puede ver, el nivel de transparencia que mantendría sería aún bastante elevado.



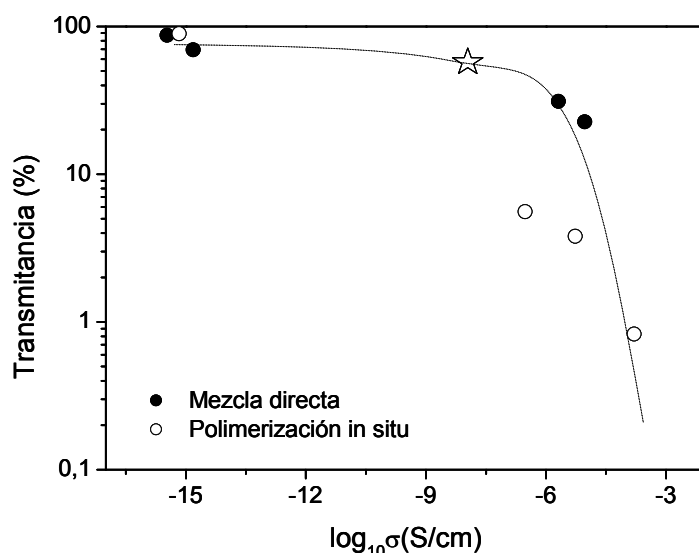


Figura IV.30. Transmitancia en función de la conductividad (en escalas logarítmicas) para ambas series de nanocompuestos. Mediante una estrella se representa el valor de transmitancia hipotético para una muestra con una concentración de nanotubos equivalente al límite de percolación preparada mediante MD. La línea sirve de guía.

#### IV.4. Estudio de la dispersión de los nanotubos de carbono.

Hasta este momento se ha señalado que el nivel de dispersión de las nanopartículas es responsable de las diferencias en propiedades eléctricas y ópticas que presentan los materiales compuestos investigados, tanto los preparados por mezclado como los obtenidos mediante polimerización in situ. Con objeto de apoyar este aspecto del trabajo se presentan en este apartado un estudio sobre los niveles de dispersión de los materiales compuestos.

Para una caracterización adecuada del nivel de dispersión se realizaron medidas de SAXS, microscopía electrónica y microscopía de fuerza atómica.

Si bien mediante microscopía electrónica es posible observar nanotubos de carbono aislados en una matriz polimérica<sup>5</sup>, las técnicas de dispersión a ángulos bajos (tanto de rayos X como de neutrones) son útiles para evaluar el tamaño y grado de diseminación de las nanopartículas en materiales compuestos<sup>39,40,41</sup>.

#### IV.4.1. Dispersión de rayos X a ángulo bajo

En la sección IV.2. se explicaba la dependencia de la conductividad con la frecuencia como consecuencia de la existencia de una red de nanotubos con estructura fractal. Como se mostrará a continuación, un estudio de SAXS realizado en estas muestras servirá para corroborar este punto.

Una estructura fractal se puede definir como aquella que presenta autosimilitud a diferentes longitudes de escala. La figura IV.31. muestra algunos ejemplos encontrados en la naturaleza o generados a partir de formas geométricas sencillas:



Figura II.31. Algunos ejemplos de estructuras fractales: el romanesco (a), árbol (b), curva de Koch (c)

Este tipo de estructuras se caracterizan por un parámetro  $D$ , denominado *dimensión fractal*<sup>41,42</sup>, que relaciona la masa ( $M$ ) y el tamaño ( $R$ ) del objeto según:

$$M \propto R^D \quad \text{Ecuación IV.9.}$$

La intensidad de la radiación dispersada por un objeto fractal sigue una relación exponencial según:

$$I(q) \propto q^{-\alpha} \quad \text{Ecuación IV.10.}$$

donde  $q$  es el vector de dispersión (definido en la ecuación II.3.), siendo dicha ley característica de la dispersión producida por objetos fractales<sup>43</sup>.

En este caso, el parámetro  $\alpha$  de la relación exponencial entre la intensidad y el vector de dispersión  $q$  satisface la igualdad  $\alpha = D$ . Valores de este exponente iguales a 1 estarían relacionados con objetos con forma de varilla, valores de 2 y 3 se adjudican a objetos con forma de disco o esfera, respectivamente<sup>43,42,44</sup>. Valores no enteros de  $\alpha < 3$  se pueden asociar a estructuras de tipo fractal. De esto se deduce que si en una matriz los nanotubos se encontrasen dispersos y aislados, el exponente  $\alpha$  debería tener un valor próximo a 1.

Para dispersiones de SWCNT en líquidos se han encontrado valores de  $\alpha$  entre 2 y 2.5, sólo bajo ciertas condiciones, en disoluciones muy diluidas y mediante la ayuda de agentes surfactantes, se han encontrado evidencias de la existencia de nanopartículas aisladas<sup>39</sup>. Estos valores hallados pueden ser interpretados como debidos a una estructura fractal formada por los agregados de nanotubos<sup>44,45</sup>.

En este caso se ha empleado la dispersión de rayos X a ángulos bajos para dilucidar el nivel de dispersión en que se encuentran los nanotubos de carbono dentro de la matriz de PET, tanto para el material compuesto preparado por polimerización in situ como para el obtenido a través de mezcla directa.

Los experimentos se llevaron a cabo sobre muestras en estado fundido, a temperaturas entre 285-290 °C, de manera que no existe contribución por parte de los dominios cristalinos de estos materiales a la radiación dispersada<sup>46</sup>. Fueron realizados utilizando luz sincrotrón en las líneas A2 de Hasylab (Hamburgo) y BM16 del ESRF (Grenoble) sobre materiales preparados mediante mezcla directa en fundido (MD) y polimerización in situ (PI), respectivamente.

En la figura IV.32. se representa la intensidad de la radiación dispersada en función del vector de dispersión para muestras con diferentes concentraciones de nanotubos preparadas por los dos métodos empleados. La representación en escala logarítmica resalta la relación exponencial entre  $I(q)$  y  $q$ . También se representa dicha intensidad después de substraer la correspondiente a la matriz polimérica en cada caso.

Superpuesto a los puntos experimentales aparece el ajuste a una ecuación del tipo  $\log_{10}I(q) = A + \alpha \cdot \log_{10}q$ , siendo  $\alpha$  la pendiente correspondiente. El rango de  $q$  empleado en este caso permite estudiar dicha estructura en una escala de entre 6 y 60 nm aproximadamente.

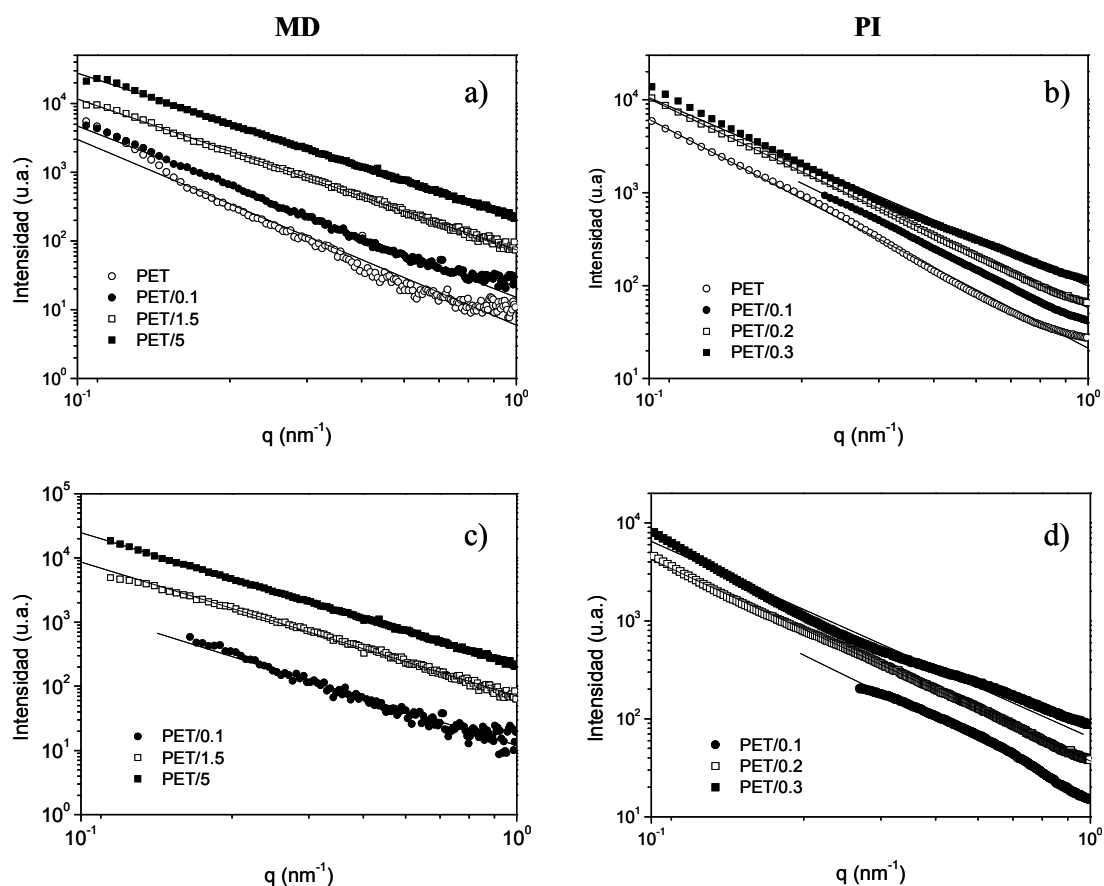


Figura IV.32. Intensidad dispersada en función del vector de dispersión para muestra de PET/SWCNT preparadas mediante (a) mezcla directa en fundido (MD) y (b) polimerización in situ (PI). En la parte inferior se representan las intensidades después de restar la contribución de la matriz polimérica: (c) mezcla en fundido y (d) polimerización in situ.

Los valores de las pendientes obtenidas en cada caso se representan en la figura IV.33.

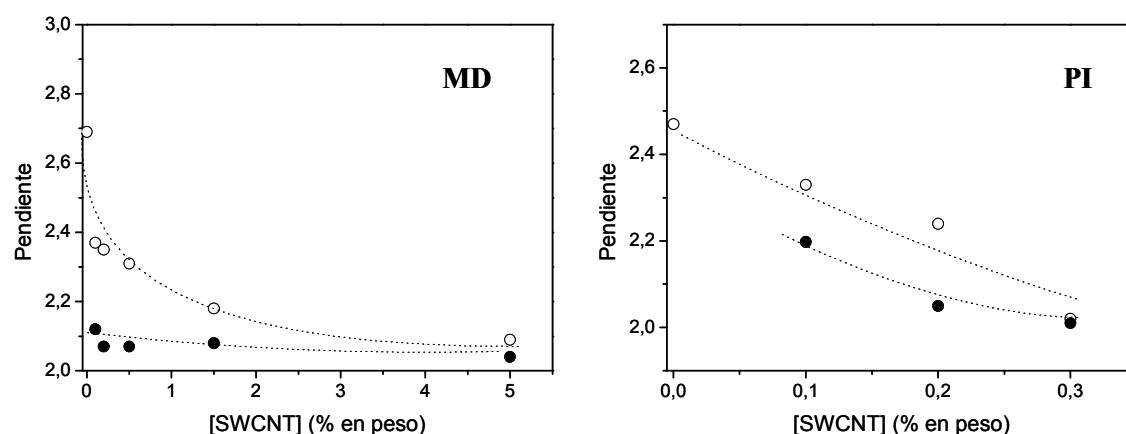


Figura IV.33. Pendientes obtenidas de los ajustes realizados mostrados en la figura IV.35. antes (○) y después (●) de la substracción de la dispersión originada por la matriz polimérica en cada caso.

Los valores de la pendiente hallados para el PET en ambos casos ( $2.6 \pm 0.15$ ) se han observado en polímeros tanto lineales como ramificados<sup>45</sup>. Cuando se estudian las pendientes de los materiales nanocompuestos se puede observar un claro descenso en sus valores, que tienden a situarse entre 2 y 2.1. Como se mencionó anteriormente, este comportamiento es similar al reportado anteriormente para dispersiones de nanotubos en líquidos<sup>44,45</sup>. El hecho de que el valor del exponente no sea 1 indica que los nanotubos de carbono no se encuentran aislados sino que, mayoritariamente y como consecuencia de las intensas fuerzas de Van der Waals existentes, tienden a permanecer formando agregados de haces de nanopartículas, con una estructura fractal característica.

#### IV.4.2. Microscopia electrónica

La figura IV.34. muestra dos micrografías de SEM (Microscopia Electrónica de Barrido) tomadas en dos muestras de nanocompuestos de PET con nanotubos de carbono después de realizar una fractura criogénica de las mismas. Una de ellas con un 0.2% en peso preparada por mezcla directa en fundido (MD) y otra con un 0.3%, preparada mediante el proceso de polimerización in situ (PI).

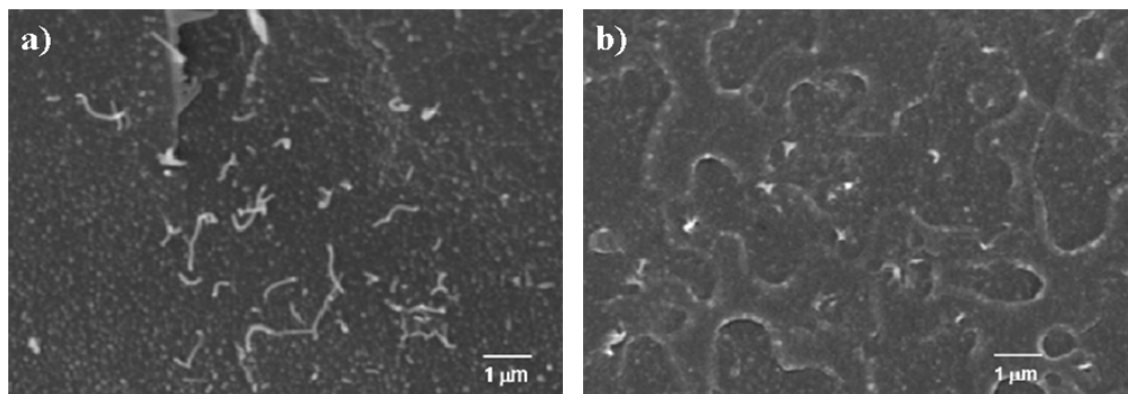


Figura IV.34. Micrografías de muestras de PET con 0.2 y 0.3 % (w/w) de SWCNT preparadas (a) mediante mezcla directa en fundido y (b) polimerización in situ.

En las dos micrografías se aprecia la presencia de agregados de nanotubos de carbono (resaltan en color blanco). Sin embargo, una comparación entre ambas micrografías permite apreciar cómo en la muestra obtenida mediante mezcla directa en fundido esos agregados son más grandes y fácilmente distinguibles. En la muestra

preparada por polimerización in situ, en cambio, esas macroestructuras son más pequeñas y no tan claramente apreciables. Este hecho parece indicar una mejor dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica como consecuencia de la efectividad del proceso de polimerización in situ a la hora de lograr la desagregación de los aglomerados de nanopartículas.

#### IV.4.3. Microscopia de Fuerza Atómica

Las imágenes obtenidas mediante AFM (figura IV.35.), sirven para completar la caracterización de los agregados de nanotubos. Las imágenes fueron obtenidas utilizando el modo de contacto intermitente en muestras preparadas mediante “*spin-coating*”, sobre sustratos de silicio, a partir de disoluciones realizadas en TFA (ácido trifluoroacético) de los materiales nanocompuestos.

Las imágenes presentadas en ambos casos son de altura y en ellas se puede apreciar claramente como los nanotubos de carbono (en color claro) sobresalen de la superficie de la película depositada.

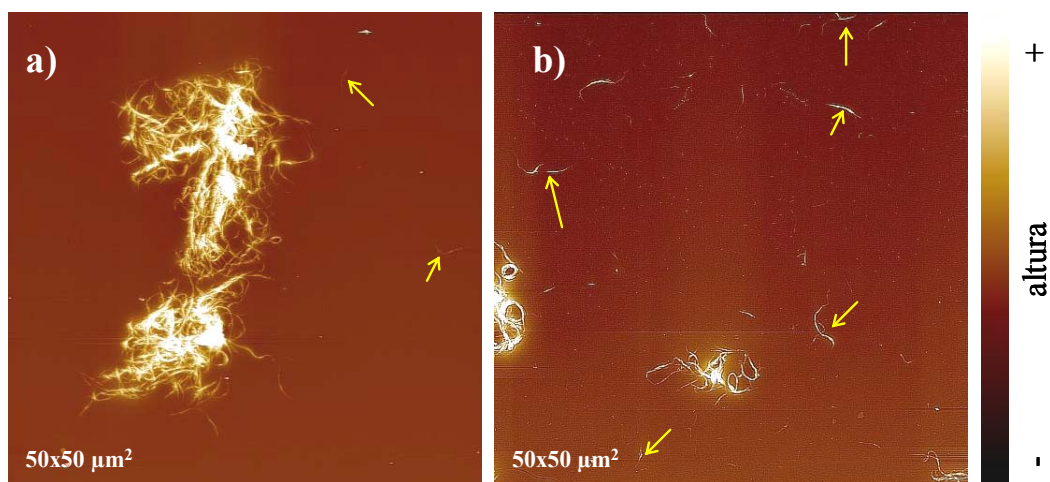


Figura IV.35. Imágenes de altura de AFM de películas muy delgadas preparadas ( $\approx 100$  nm) mediante “*spin coating*” a partir de nanocompuestos obtenidos mediante mezcla directa (a) y polimerización in situ (b).

La figura IV.35.a corresponde a una muestra de PET/SWCNT obtenida mediante mezcla directa. En la misma se aprecia un gran aglomerado de partículas (estructura central) y, en cambio, es difícil encontrar haces de nanotubos dispersos (señalados mediante flechas en la figura). La figura IV.35.b corresponde a una muestra

preparada mediante polimerización in situ. Si bien es cierto que existen agregados de un tamaño considerable, la dispersión de nanopartículas lograda mediante este método es mucho mayor. Las estructuras señaladas con flechas en este caso corresponden a haces de nanotubos dispersos y aislados, con longitudes de micras y anchuras de varios nanómetros, lo que indican que están formados por decenas de moléculas. En ninguno de los dos casos se han observado nanotubos de carbono individuales.

- 
- <sup>1</sup> de Saja J.A., Rodriguez M.A. y Rodriguez M.L. (2005). “*Materiales: estructura, propiedades y aplicaciones*”. Thomson Editores. Madrid.
- <sup>2</sup> Coleman J. N., Khan U. y Gun'ko Y. K. (2006). “*Mechanical Reinforcement of Polymers Using Carbon Nanotubes*”. Adv. Mater., 18. 689–706
- <sup>3</sup> Nikolaev P., Bronikowski M. J., Bradley R. K., Rohmund F., Colbert D. T., Smith K. A. y Smalley R.E.. (1999). “*Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide*”. Chemical Physics Letters, 313. 91-97
- <sup>4</sup> O'Connell M.J. (2006) “*Carbon Nanotubes. Properties and Applications*”. Ed. Taylor and Francis. Boca Raton, Florida.
- <sup>5</sup> Broza G., Kwiatkowska M., Roslaniec Z. y Schulte K. (2005). “*Processing and assessment of poly(butylene terephthalate) nanocomposites reinforced with oxidized single wall carbon nanotubes*”. Polymer 46, 5860-5867
- <sup>6</sup> Cadek M., Coleman J. N., Ryan K. P., Nicolosi V., Bister G., Fonseca A., Nagy J. B., Szostak K., Béguin F. y and W. J. Blau (2004). “*Reinforcement of Polymers with Carbon Nanotubes: The Role of Nanotube Surface Area*”. Nano letters (4) 2. 353-356
- <sup>7</sup> Zhu J., Kim J.D., Peng H., Margrave J. L., Khabashesku V. N. y Barrera E. V. (2003). “*Improving the Dispersion and Integration of Single-Walled Carbon Nanotubes in Epoxy Composites through Functionalization*”. Nano Letters, 3. 1107-1113
- <sup>8</sup> Bin Y., Kitanaka M., Zhu D. y Matsuo M. (2003). “*Development of Highly Oriented Polyethylene Filled with Aligned Carbon Nanotubes by Gelation/Crystallization from Solutions*”. Macromolecules, 36. 6213-6219
- <sup>9</sup> Cadek M., Coleman J. N., Barron V., Hedicke K. y Blau W. J. (2003). “*Morphological and mechanical properties of carbon-nanotube-reinforced semicrystalline and amorphous polymer composites*”. Applied Physics Letters 81 (27). 5123-5125
- <sup>10</sup> Frankland S. J. (2002). “*Molecular Simulation of the Influence of Chemical Cross-Links on the Shear Strength of Carbon Nanotube-Polymer Interfaces*”. J. Phys. Chem. B, 106, 3046-3048
- <sup>11</sup> Liao K. y Li S. (2001). “*Interfacial characteristics of a carbon nanotube-polystyrene composite system*”. Applied Physics Letters, 79, (25). 4225-4227
- <sup>12</sup> Coleman J. N., Cadek M., Blake R., Nicolosi V., Ryan K. P., Belton C., Fonseca A., Nagy J. B., Gun'ko Y. K. y Blau W. J. (2004). “*High-performance Nanotube-reinforced plastics: understanding the mechanisms of strength increase*”. Advanced Functional Materials 14 (8). 791-798
- <sup>13</sup> <http://www.nsls.bnl.gov/beamlines/beamline.asp?blid=X27C>
- <sup>14</sup> Konyukhova E. V., Neverov V. M., Godovsky Y. K., Chvalun S. N., Soliman M. (2002). “*Deformation of Polyether-Polyester thermoelastoplastics: mechanothermal and Structural Characterisation*”. Macromol. Mater. Eng., 287. 250-265
- <sup>15</sup> Stribek N.. (2000). ACS Symposium Series. Ed. Oxford University Press V.739
- <sup>16</sup> Strobl G. (2007). “*The Physics of Polymers*”. Ed. Springer
- <sup>17</sup> Fakirov S., Fakirov C., Fischer E.W. y Stamm M. (1991). “*Deformation behaviour of poly(ether ester) thermoplastic elastomers as revealed by small-angle X-ray scattering*”. Polymer 32 (7). 1173-1180
- <sup>18</sup> Stribeck N., Sapoundjieva D., Denchev Z., Apostolov A. A., Zachmann H. G., Stamm M. y Fakirov S. (1997).” Deformation Behavior of Poly(ether ester) Copolymer As Revealed by Small- and Wide-Angle Scattering of X-ray Radiation from Synchrotron”. Macromolecules, 30. 1329- 1339



- 
- <sup>19</sup> Wang C. y Liu C.R.. (1998). “*Transcrystallization of PTFE fiber/PP composites - III. Effect of fiber pulling on the crystallization kinetics*”. J. Polym. Sci. B Polym. Physics, 36. 1361-
- <sup>20</sup> M.T. Connor, Roy S., Ezquerra T.A. y Baltá-Calleja F.J. (1998). “*Broadband ac conductivity of conductor-polymer composites*”. Physical Review B, 57 4. 2286-2294
- <sup>21</sup> Kilbridge B.E. y Coleman J.N. (2002). “*Experimental observation of scaling laws for alternating current and direct current conductivity in polymer-carbon nanotube composite thin films*”. Journal of Applied Physics 92 (7). 4024-4030
- <sup>22</sup> Kremer F. (2002). “*A broad band dielectric spectroscopy*”. Ed. Springer. Berlin
- <sup>23</sup> Linares A., Canalda J. C., Cagiao M. E., García-Gutiérrez M. C., Nogales A., Martín-Gullón I., Vera J., y Ezquerra T. A. (2008) “*Broad-Band Electrical Conductivity of High Density Polyethylene Nanocomposites with Carbon Nanoadditives: Multiwall Carbon Nanotubes and Carbon Nanofibers*”. Macromolecules 41 (19) 7090–7097
- <sup>24</sup> Laibowitz R.B. y Gefen Y. (1984). “*Dynamic Scaling near the Percolation Threshold in Thin Au Films*”. Physical Review Letters, 53. 380-
- <sup>25</sup> Kirkpatrick S. (1973). “*Percolation and conduction*”. Rev. Mod. Phys., 45. 574-588
- <sup>26</sup> Stauffer D. (1987). “*Introduction to the percolation theory*”. Ed Taylor & Francis, London
- <sup>27</sup> Jager K.M., McQueen D. H., Tchmutin I. A., Ryvkina N. G. and Klüppel M. (2001). “*Electron transport and ac electrical properties of carbon Black polymer composites*”. Journal of Physics D Applied Physics 34. 2699-2707
- <sup>28</sup> Solymar L. (1984). “*Lectures on the electrical properties of materials 3ª Ed.*” Oxford University, London
- <sup>29</sup> Nogales A, Broza G, Roslaniec Z, Schulte K, Šics I, Hsiao BS, Sanz A, García-Gutiérrez MC, Rueda DR, Domingo C y Ezquerra TA (2004). “*Low Percolation Thershold in Nanocomposites Based on Oxidiced Single Wall Carbon Nanotubes and Poly(butylene terephthalate)*”. Macromolecules 37. 7669-7672
- <sup>30</sup> Sheng P. (1980). “*Fluctuation-induced tunneling conduction in disordered materials*”. Phys. Rev. B, 21, 2180-2195
- <sup>31</sup> Landi B. J., Raffaele R. P., Heben M. J., Alleman J.L., VanDerveer W.y Gennett T. (2002). “*Single wall carbon nanotube-nafion composite actuators*”. Nanoletters 2 (11). 1329-1332
- <sup>32</sup> Benoit J. M., Corraze B., Lefrant S., Blau W. J., Bernier P. y Chauvet O. (2001). “*Transport properties of PMMA-carbon nanotubos composites*”. Synth. Metals, 121. 1215-1216
- <sup>33</sup> Kymakis E., Alexandou I., Amaratunga G. A. J. (2002). “*Single wall carbon nanotube-polymer composites: electrical, optical and structural investigation*”. Synth. Metals 127. 59-62
- <sup>34</sup> Du F., Scogna R. C., W.Zhou, Brand S., Fischer J. E. y Winey K. I. (2004). “*Nanotube Networks in polymer nanocomposites: rheology and electrical conductivity*”. Macromolecules, 37. 9048-9055
- <sup>35</sup> Ramasubramaniam R., Chen J. y Liu H. (2003). “*Homogeneous carbon nanotube/polymer composites for electrical aplications*”. Appl. Phys. Letters, 83. 2928-2930
- <sup>36</sup> Bauhofer W.y Kovacs J. Z. (2009). “*A review and analysis of electrical percolation in cabon nanotube-polymer composites*”. Compos. Sci. and Technol. 69. 1486-1498.

- 
- <sup>37</sup> Sandler J. K. W., Kirk J. E., Kinloch I. A., Shaffer M. S. P. y Windle A. H. (2003). "*Ultra low percolation threshold in carbon nanotube-epoxy composites*". Polymer, 44. 5893-5899
- <sup>38</sup> Schmidt R. H., Kinloch I. A., Burgess A. N. y Windle A. H. (2007). "*The effect of aggregation on the electrical conductivity of spin coated polymer/carbon nanotube composite films*". Langmuir, 23. 5707-5712
- <sup>39</sup> Zhou W., Islam M. F., Wang H., Ho D. L., Yodh A. G., Winey K. I. y Fischer J. E. (2003). "*Small Angle Neutron Scattering from single-walled carbon nanotube suspensions: evidence for isolated rigid rods and rod networks*". Chemical Physics Letters 384, 185-189
- <sup>40</sup> Hecht A.M., Geissler E. y Horkay F. (1999). "*Structure of silica-filled poly(dimethyl siloxane) gels and solutions*". Phys. Rev. E 59, 1976-1981
- <sup>41</sup> Breiner J.M., Mark J.E. (1998). "*Preparation, structure, growth mechanisms and properties of siloxane composites containing silica, titania or mixed silica-titania phases*". Polymer 39, 5483-5493
- <sup>42</sup> Mandelbrot T.T. (1982). "*The fractal geometry of nature*". San Francisco, CA: Freeman
- <sup>43</sup> Martin J.E. y Hurd A.J. (1987). "*Scattering from fractals*". J. Appl. Cryst. 20, 61-78
- <sup>44</sup> Bauer B.J., Hobbie E.K. y Becker M.L. (2006). "*Small-angle neutron scattering from labeled single-walled carbon nanotubes*". Macromolecules 39, 2637-2642
- <sup>45</sup> Schaefer D. W., Zhao J., Brown J. M., Anderson D. P. y Tomlin D. W. (2003). "*Morphology of dispersed carbon single walled nanotubes*". Chem. Phys. Lett. 375, 369-375
- <sup>46</sup> Zhao C., Hu G., Justice R., Schaefer D. W., Zhang S., Yang M. y Han C. C. (2005). "*Synthesis and characterization of multi-walled carbon nanotubes reinforced polyamide 6 via in situ polymerization*". Polymer 46, 5125-5132

## CAPÍTULO V

### PELÍCULAS DELGADAS

Este capítulo está dedicado al estudio de películas muy delgadas (con espesores menores de 200 nm) de los materiales que se han investigado hasta el momento en este trabajo. Durante las siguientes secciones se describirá la morfología que presentan dichas películas, depositadas mediante “*spin coating*” sobre sustratos de vidrio o silicio. Además, se discutirá la influencia tanto de la presencia de nanotubos de carbono como de tratamientos térmicos en dicha morfología. Finalmente, se describirán resultados obtenidos en el marco de una estancia en el Departamento de Química y Física de Superficies del “Institut für Mikrosystemtechnik” (IMTEK) de la Universidad Friburgo, durante la cual fue posible la obtención de películas microestructuradas.

#### **V.1. Caracterización de películas delgadas de PET y PBT mediante AFM**

##### **V.1.1. Caracterización de películas de PET.**

En el capítulo II, sección II.3.2., de este trabajo se detalla el método de obtención de las películas. Los espesores para las muestras preparadas a partir de concentraciones iguales son muy similares para la matriz pura y el material nanocompuesto. Como se puede observar en la figura V.1. existe una clara dependencia del espesor con la concentración de la disolución empleada. Los espesores fueron medidos mediante elipsometría.

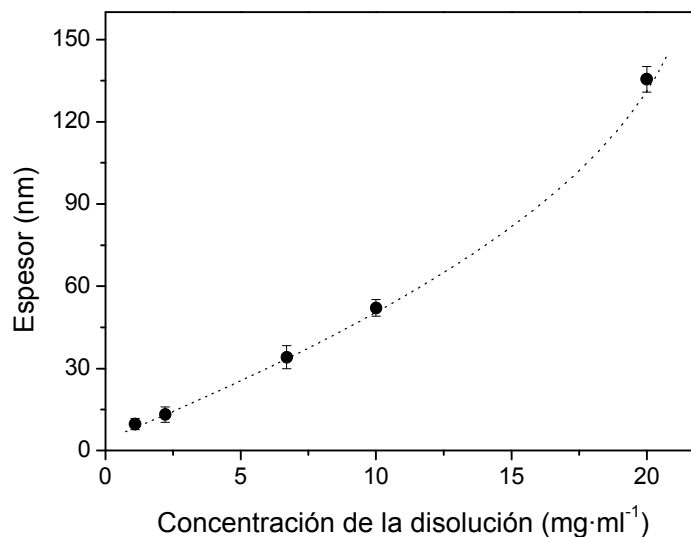


Figura V.1. Espesores de películas delgadas de PET medidos mediante elipsometría en función de la concentración empleada para la preparación de las mismas. Los espesores para las muestras de PET/0.2 son equivalentes.

La figura V.2. muestra las imágenes de topografía obtenidas mediante AFM para las muestras de PET preparadas sobre vidrio y silicio partiendo de disoluciones con distinta concentración. Como se puede apreciar, la influencia del sustrato es mínima (en ambos casos existe una capa de óxido de silicio que es la que interactúa con la película depositada) y la morfología encontrada para espesores comparables en ambas series es similar.

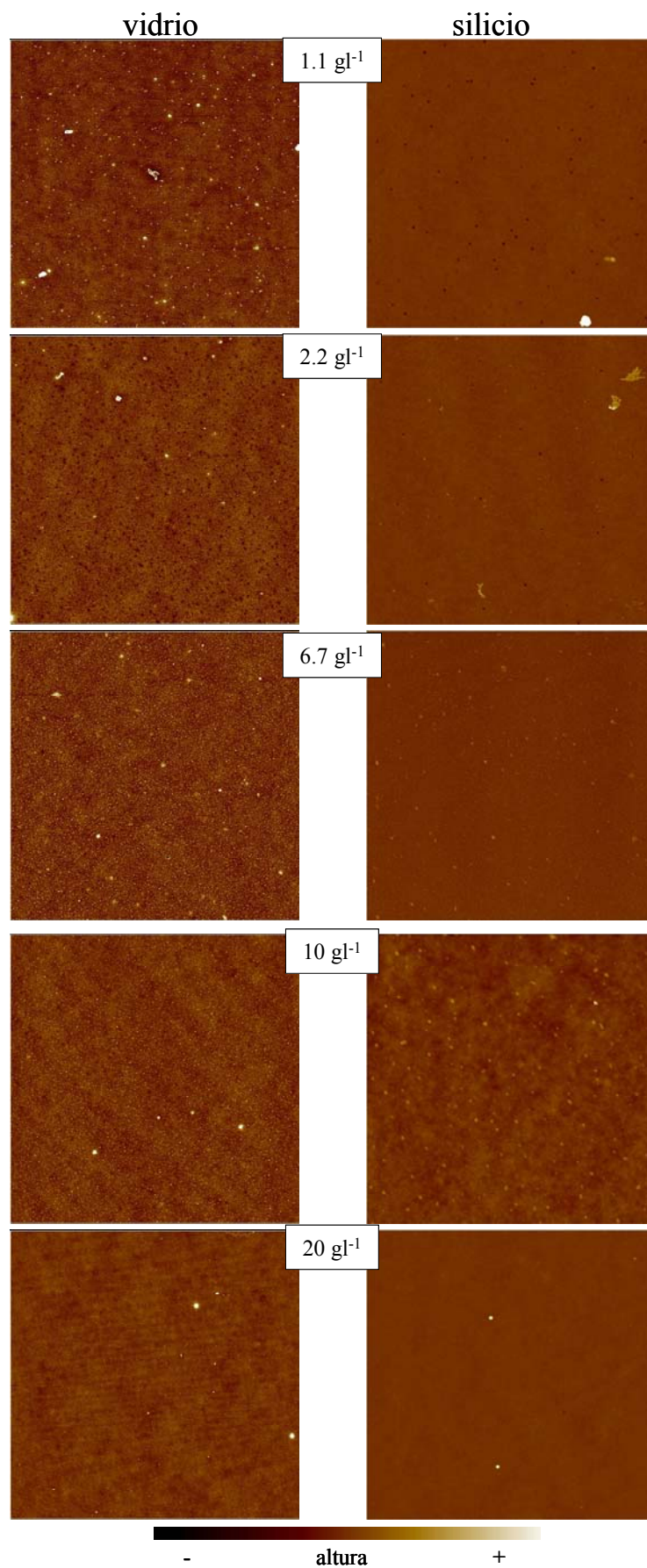


Figura V.2. Imágenes de altura obtenidas mediante AFM de muestras de PET de diferentes espesores depositadas sobre vidrio ( $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ ) y silicio ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ )

Incluso empleando concentraciones muy diluidas (en estos casos el espesor obtenido se encuentra en torno a los 10 nm) y a pesar de la presencia de pequeños poros en estos casos, como se señala en la figura V.3., se puede considerar que el recubrimiento de los sustratos se produce de forma estable y homogénea.

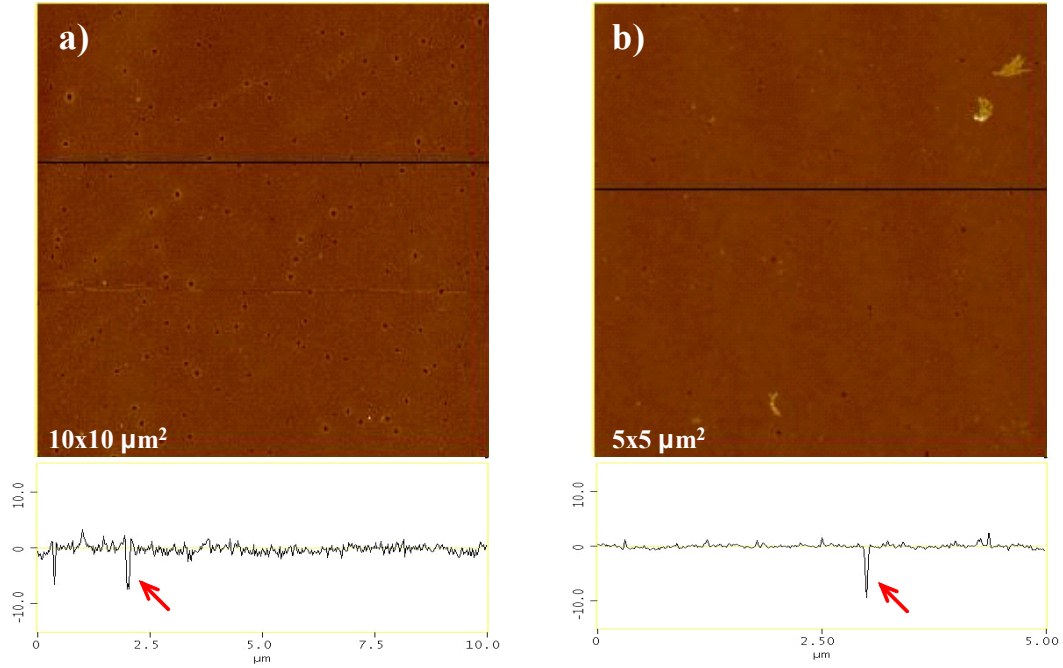


Figura V.3. Perfiles de las superficies de las muestras de PET obtenidas a partir de concentraciones de (a) 1.1 y (b) 2.2 mg·ml<sup>-1</sup> depositadas sobre silicio. En los perfiles se señala la presencia de poros mediante flechas rojas.

El análisis de las imágenes de AFM se realizó utilizando el “*software*” del propio microscopio. La figura V.4. muestra la rugosidad de las películas preparadas, calculada como la media aritmética de las desviaciones de altura presentes en la imagen respecto del plano medio calculado en la misma, en función de la concentración, según

$$Ra = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |z_i| \quad \text{Ecuación V.1.}$$

donde  $Z_j$  es la altura del píxel  $j$ ésimo y  $n$  es el número de píxeles totales de la imagen.

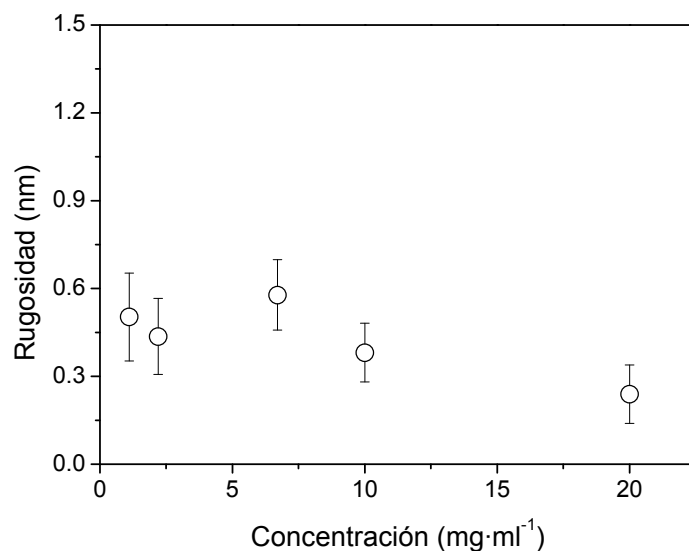


Figura V.4. Rugosidad media ( $R_a$ ) en función de la concentración para películas de PET.

La rugosidad de todas las muestras se mantiene muy por debajo de 1 nm. Como se ve, tiende a disminuir con el espesor, de manera que las películas obtenidas a partir de las disoluciones más concentradas tienen rugosidades de tan sólo entre 0.2 y 0.4 nm.

### V.1.2. Caracterización de películas de PBT.

Utilizando el mismo método de preparación se depositaron películas de PBT y PBT/0.2 sobre sustratos de vidrio y silicio. Los espesores obtenidos en este caso, medidos mediante elipsometría, se muestran en la figura V.5., en función de la concentración empleada.

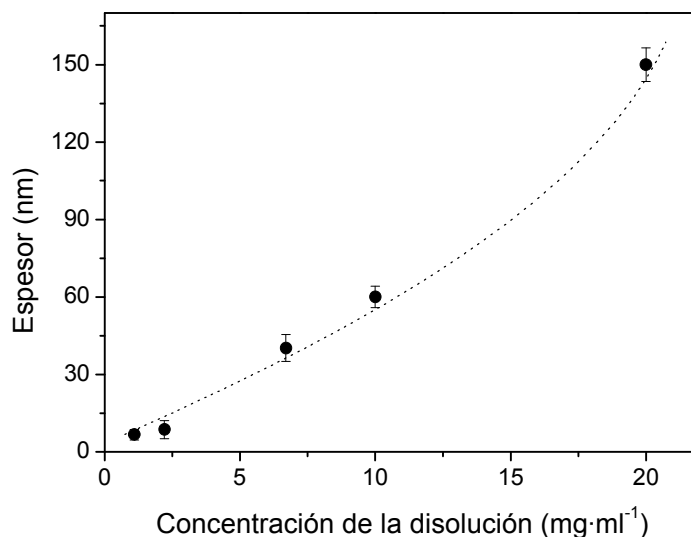


Figura V.5. Espesores de películas delgadas de PBT medidos mediante elipsometría en función de la concentración empleada para la preparación de las mismas. Los espesores para las muestras de de PBT/0.2 son comparables.



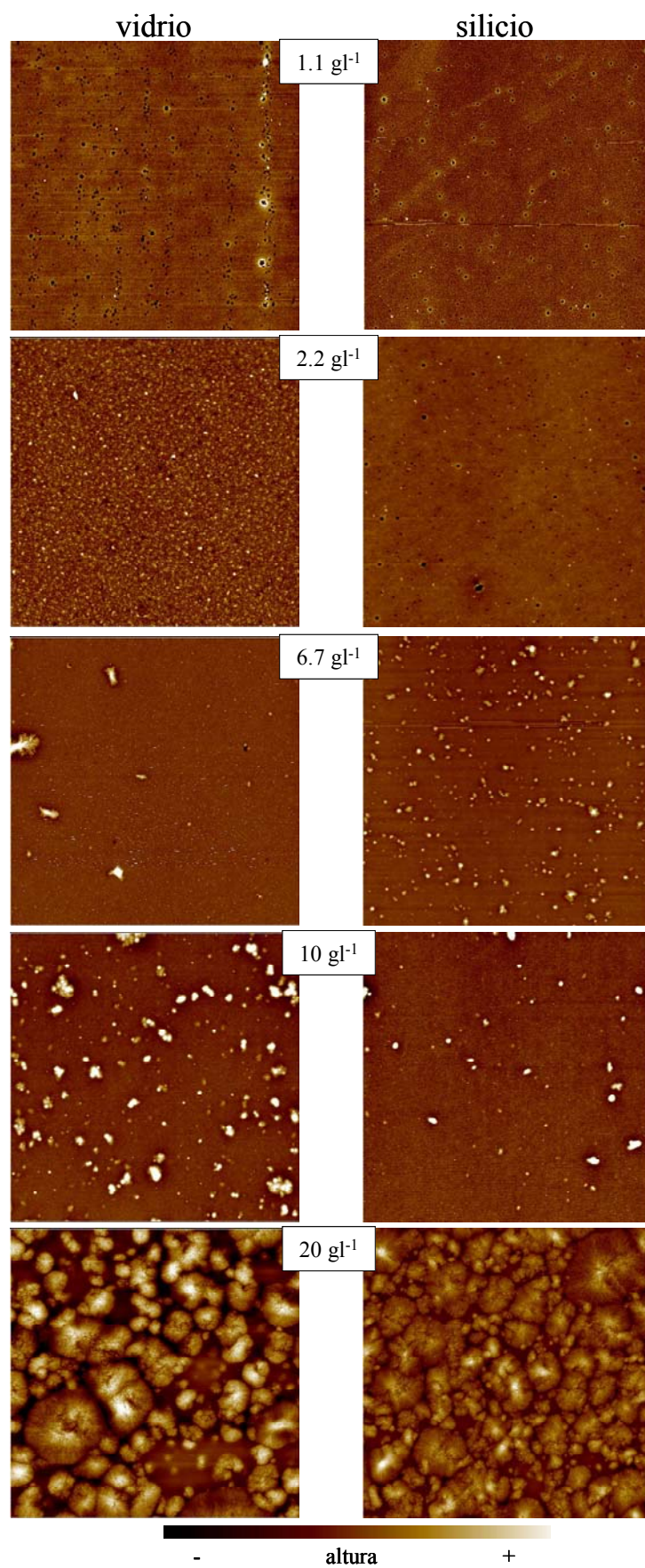


Figura V.6. Imágenes de altura obtenidas mediante AFM de muestras de PBT de diferentes espesores depositadas sobre vidrio y silicio. El área representada en todos los casos es de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$



La figura V.6. muestra la topografía de las películas preparadas sobre vidrio y silicio. Para espesores comparables la morfología encontrada es muy similar. De manera análoga al caso anterior, el recubrimiento del sustrato es homogéneo y la estabilidad de las películas depositadas es evidente si bien, nuevamente, para las muestras de menor espesor, se produce la aparición de pequeños poros, como se observa en la figura V.7.

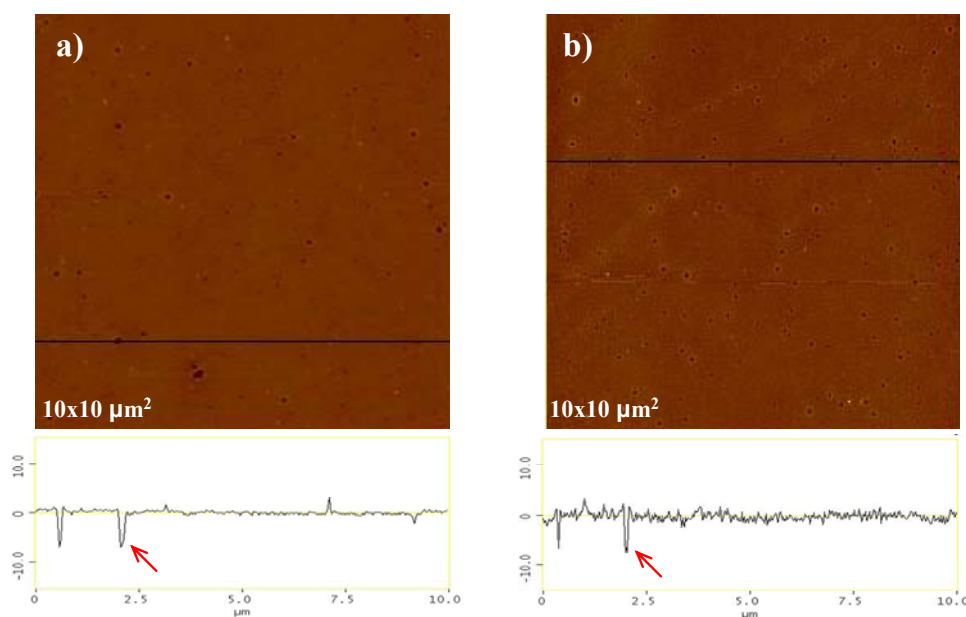


Figura V.7. Perfiles de las superficies de las películas obtenidas a partir de concentraciones de (a) 1.1 y (b) 2.2  $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$  depositadas sobre silicio. En los perfiles se señala la presencia de pequeños poros mediante flechas rojas.

En las dos series presentadas en la figura V.6. se puede observar la presencia de motivos superficiales que, como se mostrará posteriormente, presentan carácter semicristalino. La aparición de estas estructuras tiene como consecuencia un incremento de la rugosidad de las películas, como se aprecia en la gráfica de la figura V.8. Las muestras más delgadas presentan valores de  $R_a$  en torno a 1 nm, en cambio, cuando el espesor aumenta por encima de los 40 nm este valor crece significativamente, de hecho, la dilución más concentrada da lugar a la obtención de películas con rugosidades cercanas a los 20 nm y cuyas superficies se encuentran totalmente dominadas por la presencia de los motivos mencionados.

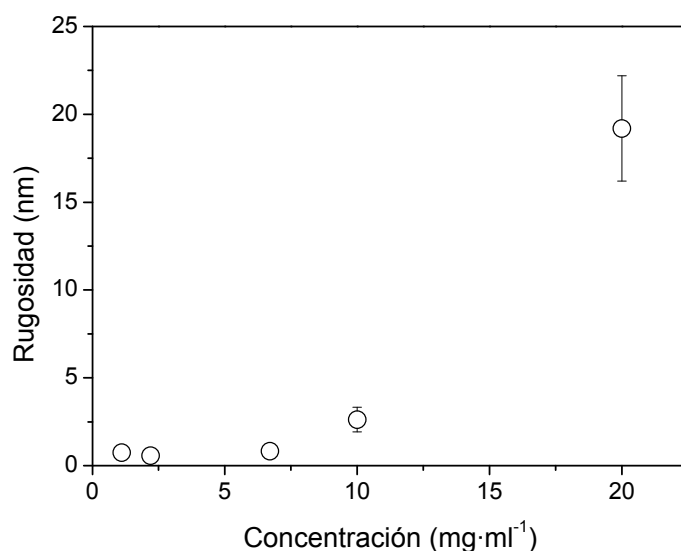


Figura V.8. Rugosidad media ( $R_a$ ) en función de la concentración para películas de PBT.

Las imágenes que aparecen en la figura V.9. sirven para esclarecer la naturaleza de las estructuras superficiales que aparecen en las películas estudiadas. Hay que resaltar el hecho de que su aparición se produce de forma espontánea durante la evaporación del disolvente en el proceso de “*spin coating*”. En la figura se representan las imágenes de altura y fase de dos regiones diferentes de una película de 40 nm de espesor, preparada a partir de una disolución de  $6.7 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ , donde estos motivos se encuentran, o aislados (fig. 9.a-b), o bien formando aglomerados (fig. 9.c-d). En el primer caso se puede observar claramente la morfología esferulítica de estas estructuras. En la segunda, con mayor resolución, se pueden llegar a distinguir las laminillas cristalinas que las forman, con una distribución radial partiendo del núcleo de las estructuras. Posteriormente se mostrará en detalle que, en este caso, las laminillas cristalinas se encuentran orientadas, de forma mayoritaria, perpendicularmente a la superficie de la película, en la denominada configuración “*edge on*”. Los tamaños de esferulita medidos se encuentran entre 100 y 2000 nm aproximadamente.

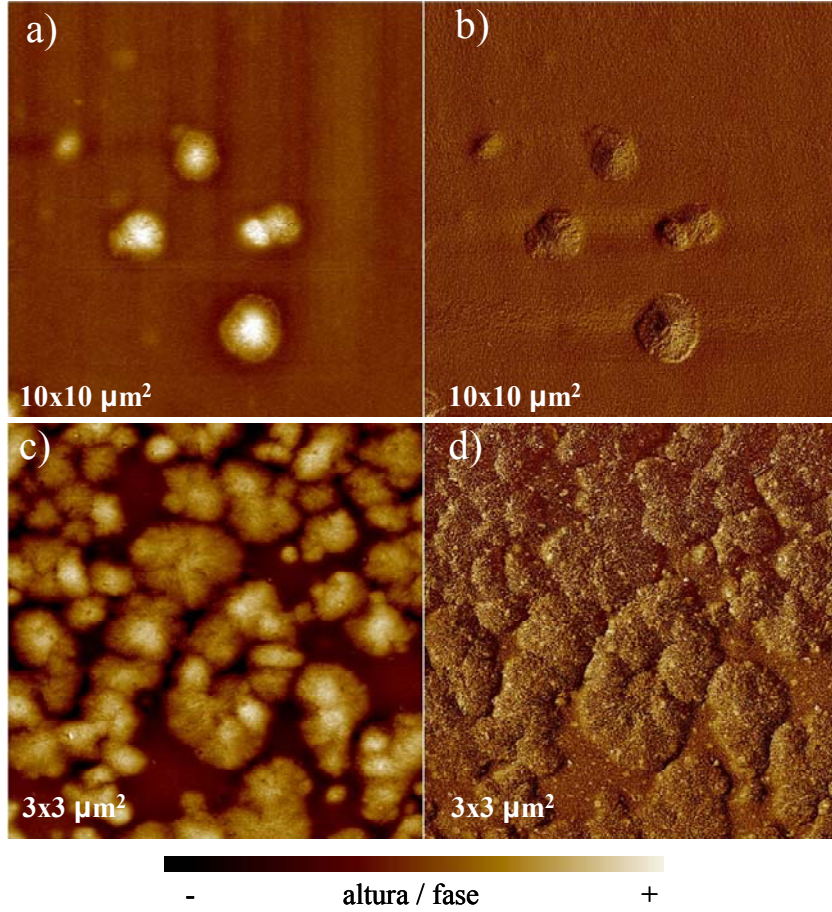


Figura V.9. Imágenes de altura (a, c) y sus respectivas de fase (b,d) de diferentes zonas de una película de 40 nm de espesor de PBT mostrando la presencia de estructuras esferulíticas superficiales.

Un análisis más detallado realizado sobre la imagen perteneciente a la figura V.9.d. permite obtener un valor aproximado sobre distancias de correlación presentes en la misma que, en este caso, se pueden relacionar directamente con el valor del largo espaciado del polímero. Para ello se realiza un estudio basado en la denominada PSD (del inglés “*Power Spectral Density*”). Esta función permite contabilizar la frecuencia de repetición de una propiedad, en este caso el valor de la fase, en función de la distancia a un píxel dado. Dado que la imagen refleja claramente una disposición isotrópica de las laminillas cristalinas en el plano de la muestra, es pertinente conocer la PSD obtenida bidimensionalmente, cuya expresión matemática es:

$$P_2(s_x, s_y) \propto \left| \int_A f(x, y) \cdot e^{2\pi i j(s_x x + s_y y)} dx dy \right|^2 \quad \text{Ecuación V.2.}$$

donde  $f(x,y)$  es el valor de fase presente en las coordenadas espaciales  $x$  e  $y$ ,  $A$  es el área de la imagen y  $s_x=1/x$  y  $s_y=1/y$  son coordenadas del espacio recíproco. Una integración azimutal permite la representación unidimensional de la función PSD, definida como:

$$P_1(s) \propto \int_0^{2\pi} P_2(s, \varphi) d\varphi \quad \text{Ecuación V.3.}$$

donde  $s = \sqrt{s_x^2 + s_y^2}$  y  $\varphi$  es el ángulo azimutal. La representación de  $P_1$  obtenida de la figura V.7.d. se representa en la figura V.10.

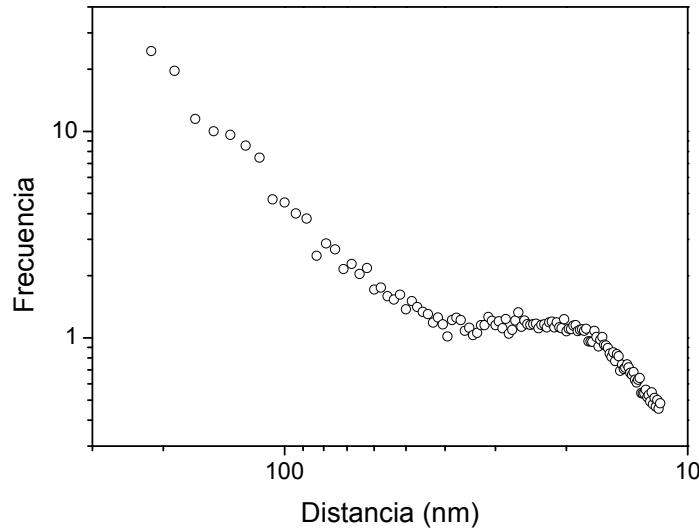


Figura V.10. Distancias de correlación correspondientes a la imagen V.9.d en función de la frecuencia de repetición obtenidas a partir de la integración azimutal de  $P_2$

Se puede apreciar claramente la aparición de un máximo situado en torno a los 22 nm. Este valor se puede atribuir al largo espaciado del PBT. Cabe destacar que este valor de  $L$  es menor que el obtenido para el material semicristalino no confinado espacialmente.

Uno de los principales problemas que aparecen cuando se emplean materiales poliméricos para el recubrimiento de superficies mediante películas muy delgadas es el efecto de secado o “*dewetting*”, en inglés. Este efecto se produce como consecuencia de la inestabilidad de la capa depositada que lleva, en último término, a la ruptura de la misma. Cuando la película tiene un espesor elevado, las fuerzas gravitacionales son las que proporcionan estabilidad e impiden el efecto de “*dewetting*”<sup>1,2,3</sup>. Cuando, como

sucede en este caso, se disminuye el espesor y éste se hace comparable a la distancia característica,  $\lambda_c$ , de las ondas de capilaridad superficiales del material fluido ( $\lambda_c = (\gamma/\rho g)^{1/2}$ , donde  $\gamma$  es la tensión superficial,  $\rho$  la densidad y  $g$  la aceleración de la gravedad), las interacciones moleculares entre el material y el sustrato cobran protagonismo y fuerzas de largo alcance, como interacciones de Van der Waals, pasan a dominar la interacción entre el material y el sustrato, siendo responsables de la posible ruptura de la película por efecto de “*dewetting*”.

Si sólo se tienen en cuenta fuerzas de largo alcance, la estabilidad de la película polimérica en un sistema de tres componentes (sustrato/polímero/aire, 1/3/2) se puede predecir mediante un parámetro denominado Constante Efectiva de Hamaker ( $A_{132}$ ), que se puede expresar en función de las constantes individuales de cada uno de los componentes del sistema como:

$$A_{132} = \sqrt{A_{33}} \left[ \sqrt{A_{33}} - \sqrt{A_{11}} \right] \quad \text{Ecuación V.4.}$$

Valores positivos de la constante de Hamaker corresponden a valores negativos del coeficiente de difusión del polímero sobre el sustrato y dan lugar a la formación de películas inestables por debajo de un determinado valor de espesor de las mismas. Valores de  $A_{132}$  negativos darían lugar a la formación de películas estables.

Las constantes de Hamaker ( $A_{33}$ ) de PET y PBT se pueden estimar a través de la relación que existe entre este parámetro y la tensión superficial de los polímeros según<sup>4</sup>

$$A = 24\pi\gamma d_0^2 \quad \text{Ecuación V.5.}$$

donde  $d_0$  es la distancia intermolecular característica del polímero (típicamente 0.2 nm). A partir de los valores de tensión superficial de PET<sup>5</sup> y PBT<sup>6</sup> (4.43 y 4.36 J/m<sup>2</sup> respectivamente) y aplicando la ecuación V.5. se obtienen valores de constante de Hamaker de  $13.36 \cdot 10^{-20}$  y  $13.15 \cdot 10^{-20}$  J para PET y PBT respectivamente.

Como se explicaba en la sección experimental, las películas fueron preparadas sobre sustratos de vidrio y silicio. Hay que tener en cuenta que, dado que no se realiza ningún tratamiento superficial, ambas superficies se encuentran recubiertas por una capa de SiO<sub>2</sub> cuya constante de Hamaker tiene un valor de  $6.5 \cdot 10^{-20}$  J. El espesor de esta capa

de óxido medido mediante de elipsometría es de unos 2 nm. De acuerdo con estos valores de A y sustituyéndolos en la ecuación V.4., el resultado obtenido muestra que para el sistema SiO<sub>2</sub>/polímero/aire el signo de A<sub>132</sub> es positivo, lo que quiere decir que la interacción entre los polímeros estudiados y el sustrato debería dar lugar a la formación de películas inestables que, en consecuencia, sufrirían este proceso de secado. Sin embargo, como señalan algunos autores, la técnica de “*spin coating*” permite obtener películas homogéneas incluso sobre sustratos con una menor constante de Hamaker<sup>7</sup> que el material de que se preparan. Las condiciones empleadas en este caso, con un disolvente muy volátil y una alta velocidad de rotación del sustrato, han permitido, como se ha podido observar, obtener películas estables con espesores del orden de tan sólo 10 nm.

## V.2. Caracterización de películas delgadas de PET/SWCNT y PBT/SWCNT mediante AFM.

### V.2.1. Caracterización de películas de PET/SWCNT.

La figura V.11. muestra imágenes de la topografía que presentan las películas de PET/SWCNT (0.2% en peso) con distintos espesores preparadas sobre sustratos de vidrio a partir de disoluciones de diferente concentración.

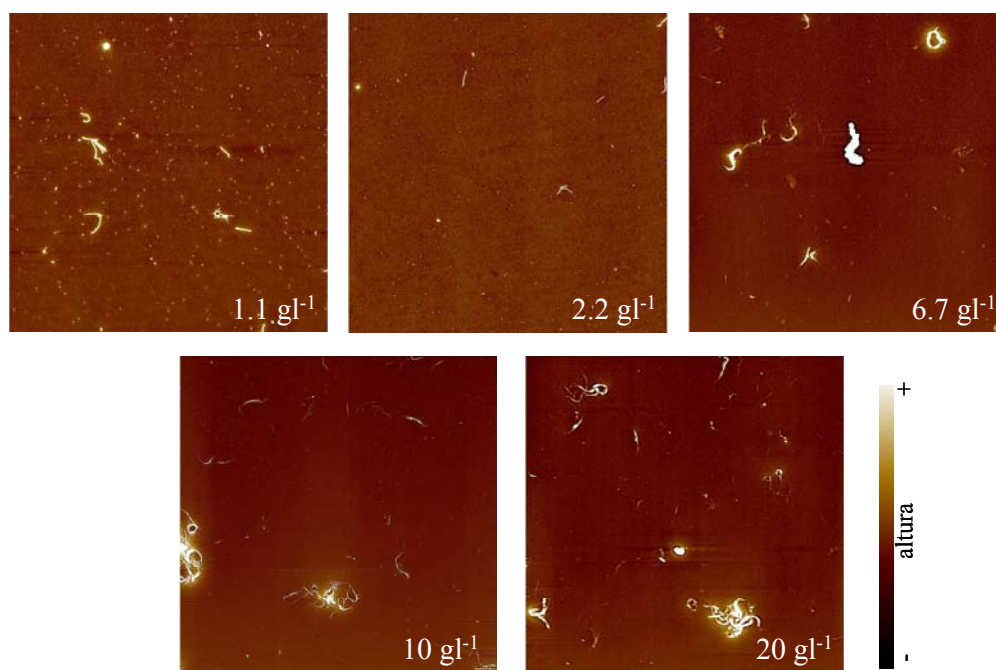


Figura V.11. Topografía de las películas de PET/0.2 preparadas sobre sustratos de vidrio. (50x50  $\mu\text{m}^2$ ).

En todos los casos se aprecia la existencia de agregados de nanotubos. A medida que aumenta la concentración de partida, aumenta el número y el tamaño de los agregados presentes. El diámetro de los haces de nanopartículas aislados es del orden de decenas de nanómetros.

La rugosidad de las muestras medida según la ecuación V.1. aumenta considerablemente, en comparación con los valores de la matriz pura, situándose entre los 2-3 nm, aunque los valores se mantienen por debajo de 1 nm cuando se estudian zonas libres de agregados visibles de nanopartículas.

La presencia de pequeños poros se repite para las concentraciones más diluidas, como se puede apreciar en la figura V.12.

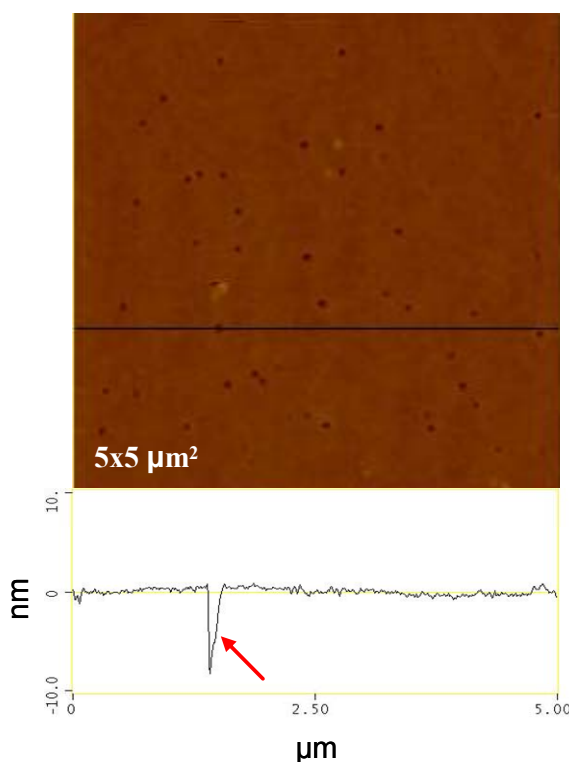


Figura V.12. Topografía de una muestra de PET/0.2 ( $2.2 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ ) y perfil de la superficie de la misma mostrando la existencia de poros.

Por otro lado, la presencia de nanotubos puede inducir la cristalización en la superficie de los nanotubos de carbono, como muestra la figura V.13.



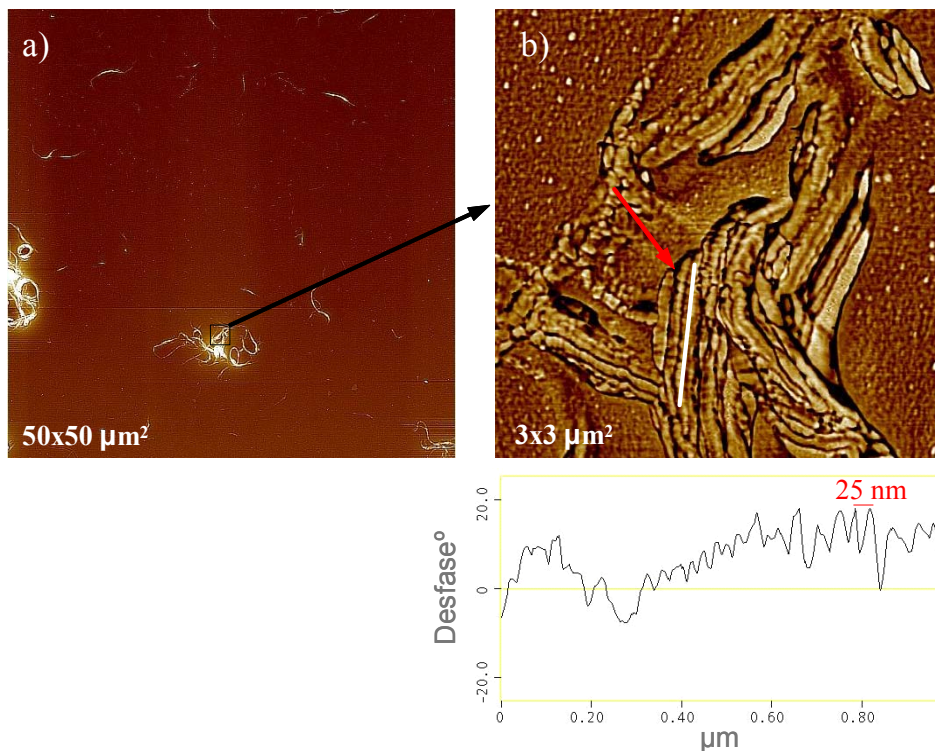


Figura V.13. (a) Imagen de altura de una muestra de PET/0.2 ( $6.7 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ ). (b) Imagen de fase ampliada mostrando las estructuras de shish-kebab híbridos (señaladas mediante una flecha roja) generadas en la superficie de los nanotubos. El perfil mostrado corresponde a la señal de fase obtenida a lo largo del eje de una de las estructuras mencionadas, señalada en la figura con una línea blanca.

En la imagen de fase ampliada se observan claramente estructuras de shish-kebab híbridos. Como se ha comentado anteriormente, la denominada “imagen de fase” permite distinguir entre zonas amorfas y cristalinas de los materiales poliméricos en base a que sus diferentes propiedades mecánicas producen una respuesta diferente cuando se produce su interacción con la punta. En el perfil representado se puede apreciar esta variación, lo que permite obtener un valor de la distancia promedio entre laminillas cristalinas. El largo espaciado medido en estas estructuras varía entre 25 y 50 nm, mientras que las estructuras tubulares formadas por los nanotubos y la capa de polímero que los envuelve tienen diámetros del orden de 100 nm. Esta morfología es similar a la encontrada en otros sistemas compuestos, como polietileno/CNT<sup>8,9</sup>, donde las cadenas poliméricas se orientan paralelas a las superficies de los nanotubos, dando lugar a una disposición perpendicular de las laminillas cristalinas con respecto al eje central de la estructura, formado por los nanotubos de carbono. Hay que señalar que, en este tipo de películas delgadas, el efecto nucleante de los nanotubos no siempre es efectivo. En la figura V.14., perteneciente a una muestra con igual espesor, se presenta un haz de nanotubos aislado, con una anchura de entre 60 y 70 nm, donde no se aprecia la existencia de ninguna estructura.



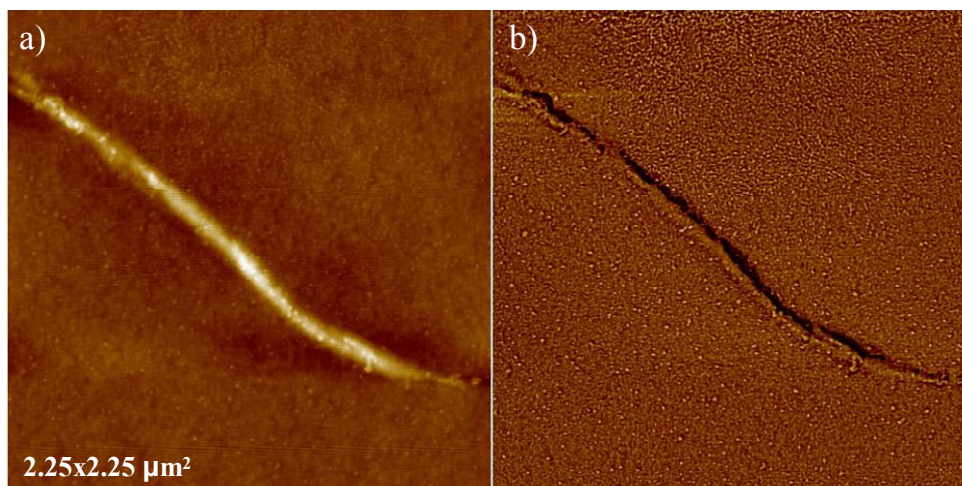


Figura V.14. Imágenes de (a) altura y (b) fase de un haz de nanotubos donde no se ha producido la cristalización del PET.

### V.2.2. Caracterización de películas de PBT/SWCNT

La figura V.15. muestra imágenes de la topografía de las películas delgadas de nanocompuestos de PBT/SWCNT preparadas sobre vidrio a partir de disoluciones de diferente concentración.

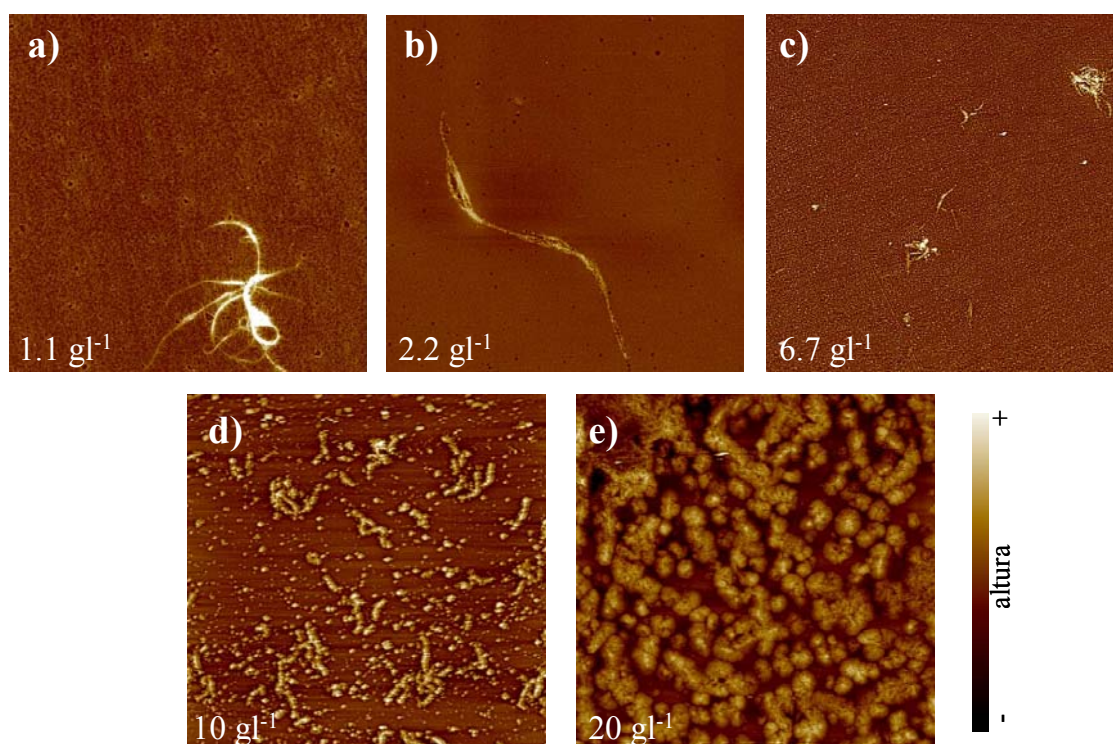


Figura V.15. Topografía de las películas de PBT/0.2 preparadas sobre sustratos de vidrio. [(a) 12x12  $\mu\text{m}^2$ , (b) 6x6  $\mu\text{m}^2$ , (c)-(e) 50x50  $\mu\text{m}^2$ ]

Las muestras de nanocompuestos de PBT presentan, como se puede apreciar, algunas diferencias al compararlas con sus homólogas preparadas a partir de la matriz polimérica (figura V.4.). Las muestras obtenidas a partir de las disoluciones presentan un recubrimiento homogéneo y la coexistencia de aglomerados de nanopartículas y pequeños poros en la superficie de las películas, como se observa en la figura V.16., donde se muestra la topografía de una muestra preparada a partir de una disolución con una concentración  $2.2 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ .

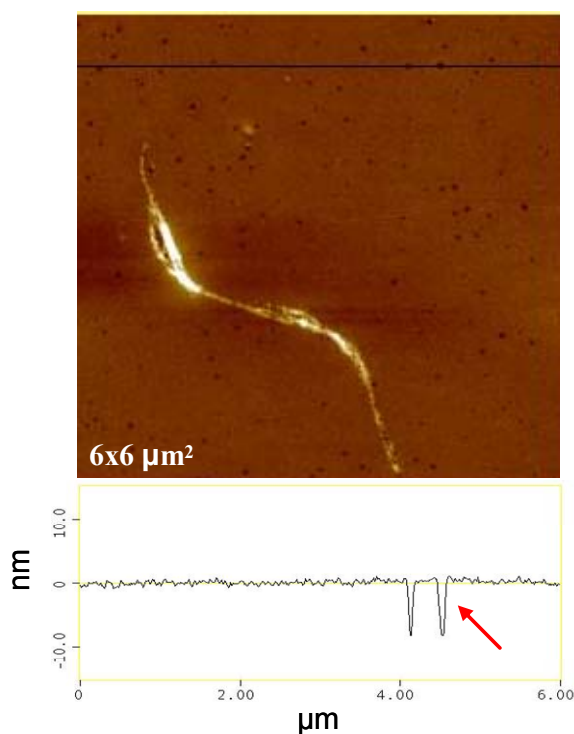


Figura V.16 Topografía de una muestra de PBT/0.2 ( $2.2 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ ) y perfil de la superficie de la misma mostrando la existencia de poros.

Las medidas de rugosidad obtenidas en esta serie de películas muestran valores superiores a los que presentaban las preparadas utilizando la matriz de PBT. Para las concentraciones más elevadas, los valores medidos llegan a superar los 50 nm.

La presencia de nanotubos de carbono afecta a la morfología de las estructuras cristalinas generadas por este material. En esta serie de muestras es posible apreciar estructuras cristalinas que aparecen como consecuencia de la presencia de nanotubos incluso en las películas más delgadas. La figura V.17. presenta uno de los agregados característicos que aparecen en la superficie de estas películas y una ampliación del

mismo donde se aprecia claramente la existencia de una estructura compatible con el modelo de shish-kebab híbrido propuesto anteriormente.

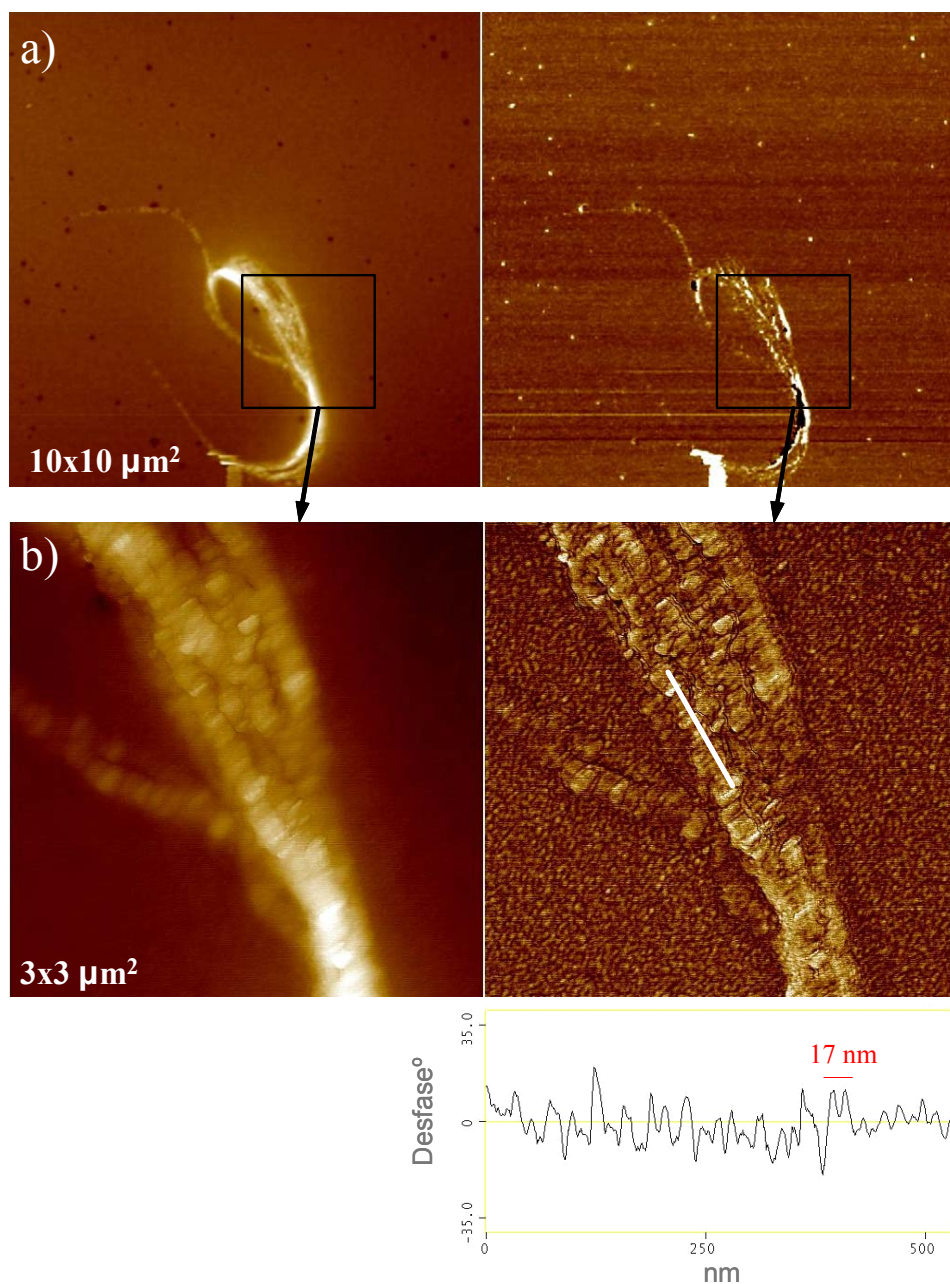


Figura V.17. Imágenes de altura (izq.) y fase (dcha.) mostrando la morfología de un aglomerado de nanotubos de carbono presente en una película de PBT/02. ( $2.2 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ ) preparada sobre Si (a) y ampliación del mismo mostrando la estructura característica de un shish-kebab híbrido (b). Se presenta un perfil del desfase existente a lo largo de la línea señalada en la figura, trazada a lo largo del eje de un haz de nanotubos.

Mediante el perfil de la señal de fase mostrado en la figura se pueden extraer valores promedio de las distancias entre laminillas cristalinas que, en este caso, se sitúan



ligeramente por debajo de los 20 nm, en buen acuerdo con los datos obtenidos mediante dispersión de rayos X mostrados en la sección III.2.2.b.

Otra marcada diferencia en el comportamiento de esta serie de muestras se encuentra al observar las películas más gruesas ( $10$  y  $20\text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ ) obtenidas a partir de la matriz y del nanocompuesto. Al comparar las imágenes correspondientes a estas muestras, representadas en las figuras V.6. y V.15., se puede apreciar como la aparición de motivos cristalinos en la superficie de las películas del material compuesto se repite, sin embargo, la forma predominante en el caso del material compuesto es fibrilar, en lugar de esférica, como sucedía en la muestra de PBT. En la película de mayor espesor existe un número mayor de estructuras pero de un tamaño más pequeño. Si en el PBT los diámetros medidos alcanzaban hasta los 2000 nm, en este caso no llegan a superar los 500 nm. Parece razonable suponer que en ambos casos este cambio morfológico se debe a la presencia de nanotubos y a su efecto como agente nucleante.

La figura V.18. presenta imágenes de altura y fase de algunas de las estructuras superficiales que aparece en una película de 80 nm ( $10\text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ ). Al compararlas con la muestra correspondiente preparada a partir de la matriz pura (figura V.9.), la anisotropía presente en este caso queda patente. La geometría esférica que aparece en las muestras de PBT se mantiene en algunos casos en el nanocompuestos, pero, además, es posible observar nuevas disposiciones de las laminillas cristalinas, que ya no siguen una distribución radial respecto al centro del motivo, sino que parecen situarse paralelas entre si.

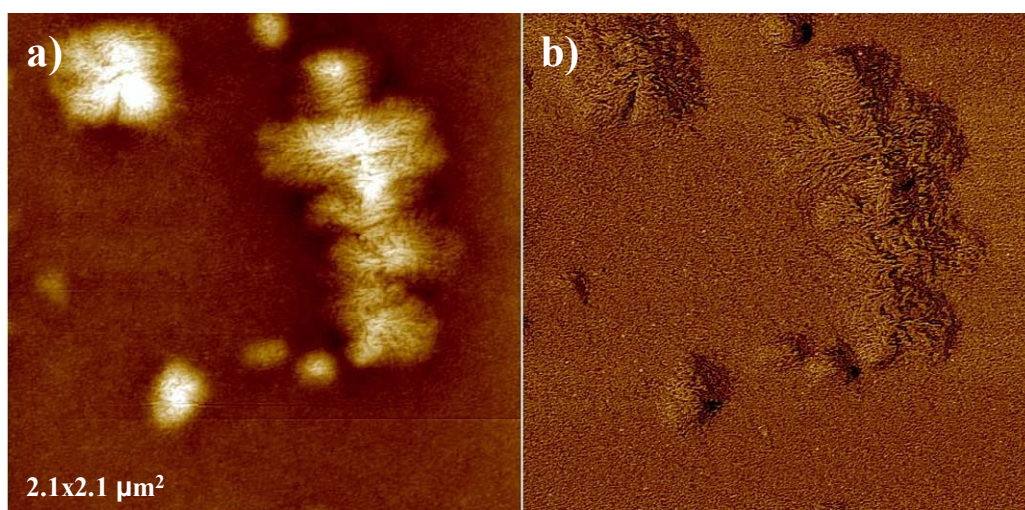


Figura V.18. Imágenes de altura (a) y fase (b) de una muestra de PBT/0.2 de 80 nm de espesor mostrando la disposición preferencial de laminillas cristalinas en los motivos superficiales presentes.

### V.3. Cristalización en películas delgadas de PET/SWCNT y PBT/SWCNT.

En esta sección se describirá la cristalización de las películas delgadas de PET, PBT y sus nanocompuestos.

Para proceder a la cristalización de las muestras, éstas fueron sometidas a diferentes tratamientos térmicos en función del polímero estudiado. Las películas de PET y PET/SWCNT se calentaron por encima de su temperatura de fusión (290 °C) durante 3 minutos y, posteriormente, fueron devueltas a temperatura ambiente a una velocidad de enfriamiento de 3 °C/min. Las películas de PBT y PBT/SWCNT se fundieron (240 °C durante 3 minutos) y posteriormente se enfriaron a la misma velocidad que las anteriores. En ambos casos el proceso se realizó en una cámara de temperaturas Mettler FP5 (Mettler Instruments AG.).

La figura V.19. muestra imágenes de la topografía de las películas de PET y PBT más delgadas (preparadas a partir de disoluciones de 1.1 y 2.2 mg·ml<sup>-1</sup>) sometidas al tratamiento térmico descrito.

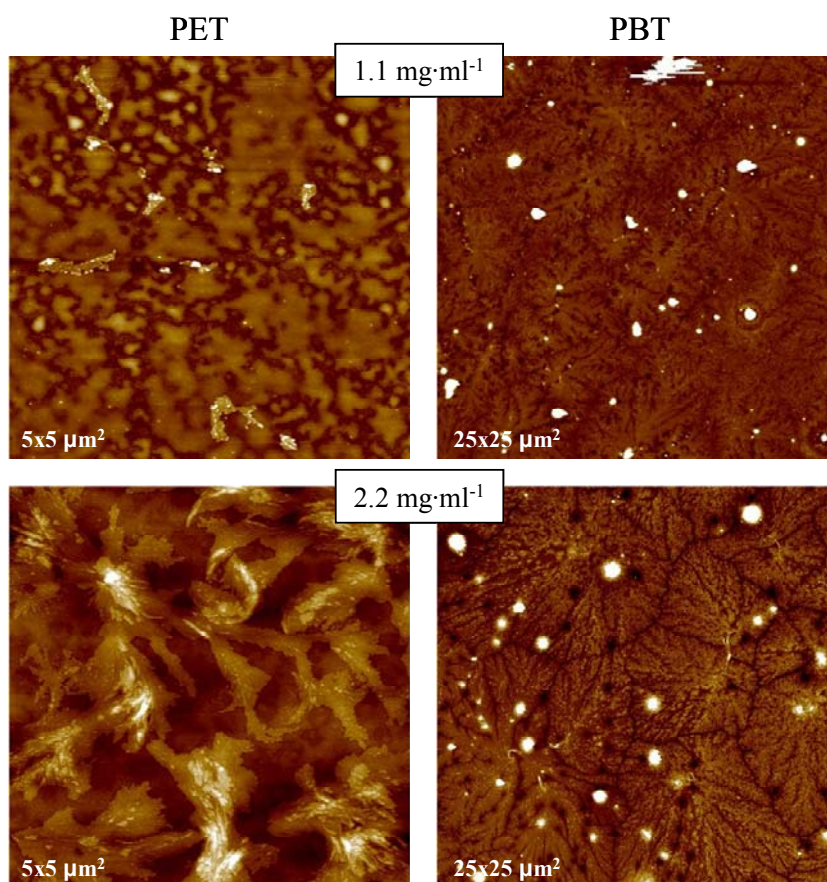


Figura V.19. Morfología de las películas más delgadas de PET y PBT después del tratamiento térmico.



Las imágenes permiten apreciar claras diferencias entre ambos sistemas. Mientras que en el caso del PBT el bajo espesor no parece impedir la cristalización, como se deduce de la existencia de estructuras dendríticas y esferulíticas en ambas muestras, la película de PET más fina muestra un claro efecto de “*dewetting*”. Sólo en la muestra de PET de mayor espesor es posible intuir la presencia de algunas estructuras de carácter cristalino. La figura V.20. incluye imágenes de la topografía que presentan las muestras con espesores mayores.

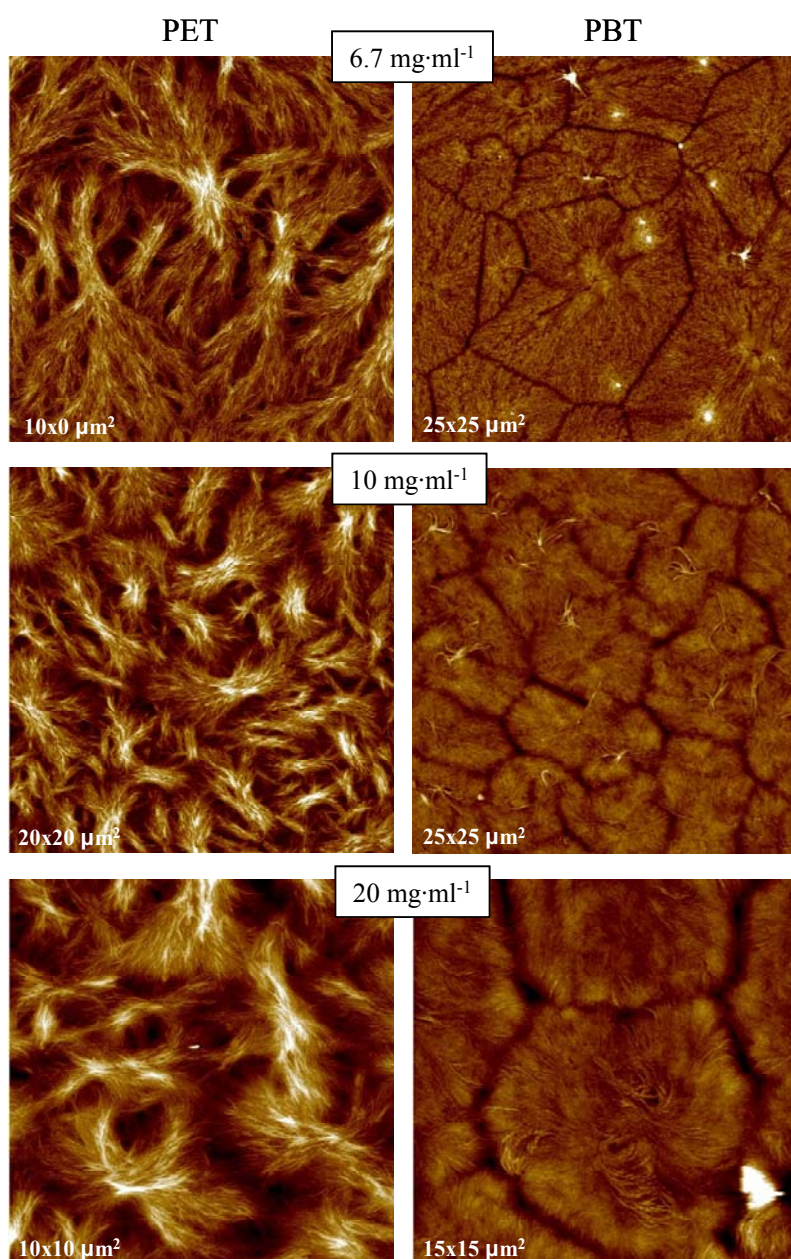


Figura V.20. Morfologías presentes en muestras de PET y PBT de espesores comprendidos entre 30 Y 160 nm, aproximadamente, después del proceso de cristalización.

En este caso es fácil apreciar que todas las muestras han cristalizado, si bien la morfología que presentan ambos polímeros es claramente diferente. El PBT cristaliza dando lugar a esferulitas, mientras que el PET lo hace dando lugar a estructuras con forma de gavilla o axialitas. Adicionalmente, como se demuestra en la figura V.21., la orientación de las laminillas cristalinas con respecto al sustrato también es diferente para ambos polímeros.

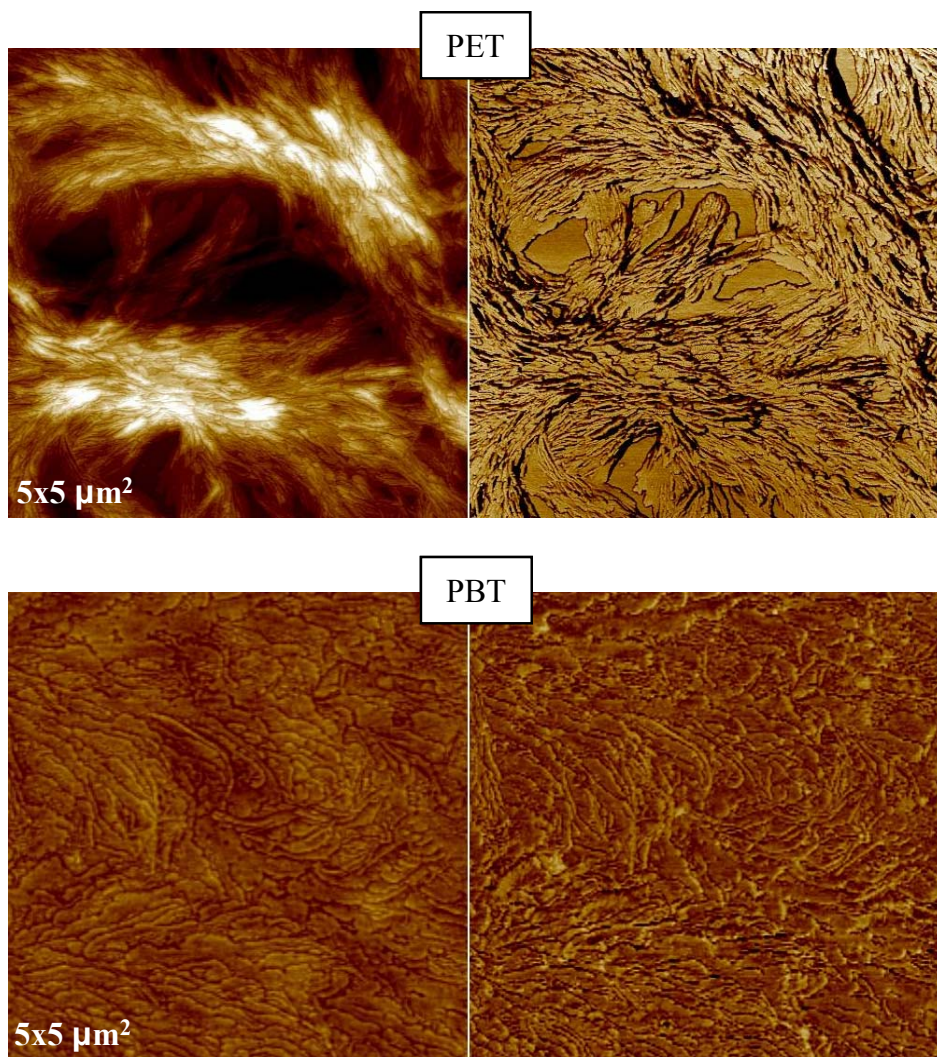


Figura V.21. Imágenes de altura (izq.) y fase (drcha.) de muestras de PET y PBT preparadas a partir de disoluciones de  $6.7 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$  mostrando la orientación preferencial de las laminillas cristalinas en cada uno de los casos.

La figura V.21. muestra las imágenes de altura y fase de dos muestras de PET y PBT preparadas a partir de disoluciones con una concentración de  $6.7 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ . En las mismas se aprecia como las laminillas cristalinas que forman las gavillas de PET tienden a situarse de forma perpendicular al sustrato, mientras que en el caso del PBT, las laminillas adoptan, mayoritariamente, una disposición más paralela al mismo.



Medidas del largo espaciado realizadas directamente sobre las imágenes de fase de las muestras de PET, haciendo uso de las herramientas de que dispone el microscopio, dan valores en torno a los 25-30 nm, similares a los hallados mediante dispersión de rayos X en muestras cristalizadas bajo condiciones de no confinamiento.

Hay que señalar que el tratamiento de fusión-recristalización es capaz de variar el tamaño y la orientación que presentan las laminillas cristalinas. La figura V.22. muestra imágenes de una película de PBT de unos 40 nm de espesor (preparada a partir de una disolución de  $6.7 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ ) antes y después de ser sometida al proceso de recristalización.

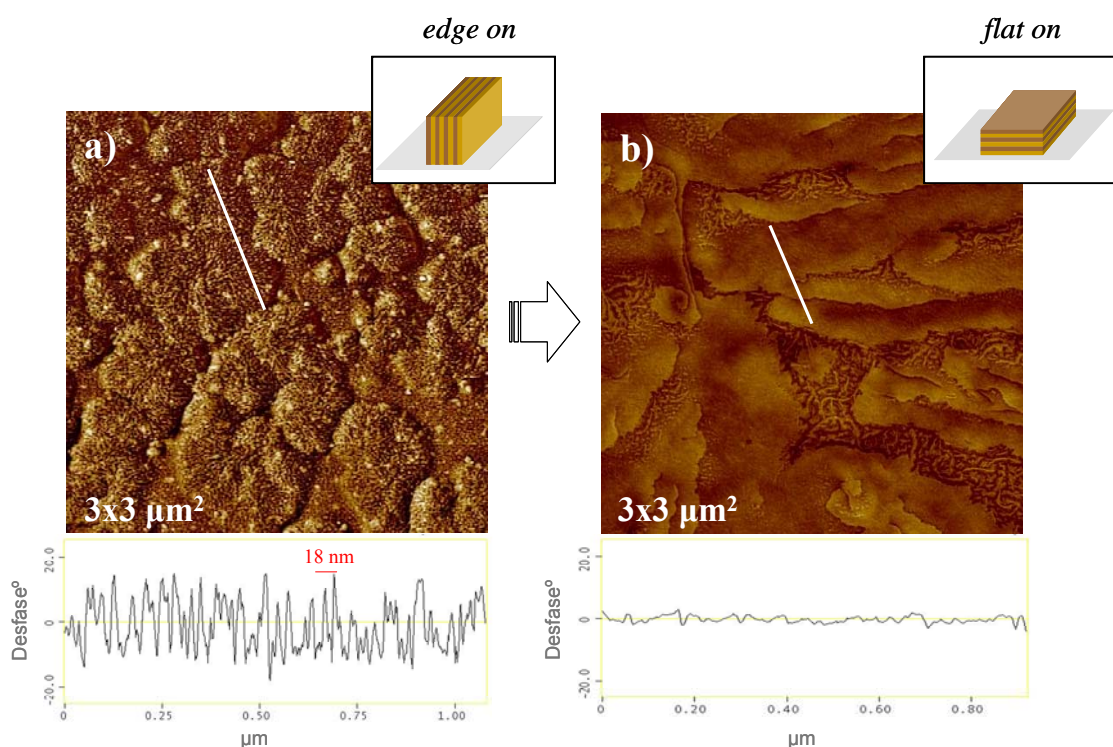


Figura V.22. Imágenes de fase de una película de PBT preparada a partir de una disolución de  $6.7 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$  (a) antes y (b) después de ser sometida al proceso de recristalización. Además se presentan un perfil del desfase existente a lo largo de las líneas señaladas en las figuras

Los perfiles de fase representados ayudan a apreciar las diferencias en ambos casos. El contraste entre regiones amorfas y cristalinas se refleja claramente en la muestra preparada mediante “*spin coating*”, indicando que, en este caso, presentan una orientación perpendicular al sustrato, en la configuración denominada “*edge-on*”. Tras el proceso de recristalización se observa una clara variación en la disposición de las mismas, que pasan a colocarse, de forma predominante, en la configuración denominada



“flat-on”, paralelas al sustrato, como se puede extraer del perfil de fase obtenido en este caso, carente de contraste.

En la figura V.23. se muestra la morfología que presentan las películas más delgadas de nanocompuestos de PET y PBT con un 0.2% en peso de nanotubos de carbono después de ser sometidas al tratamiento térmico explicado anteriormente para llevar a cabo la cristalización de las mismas.

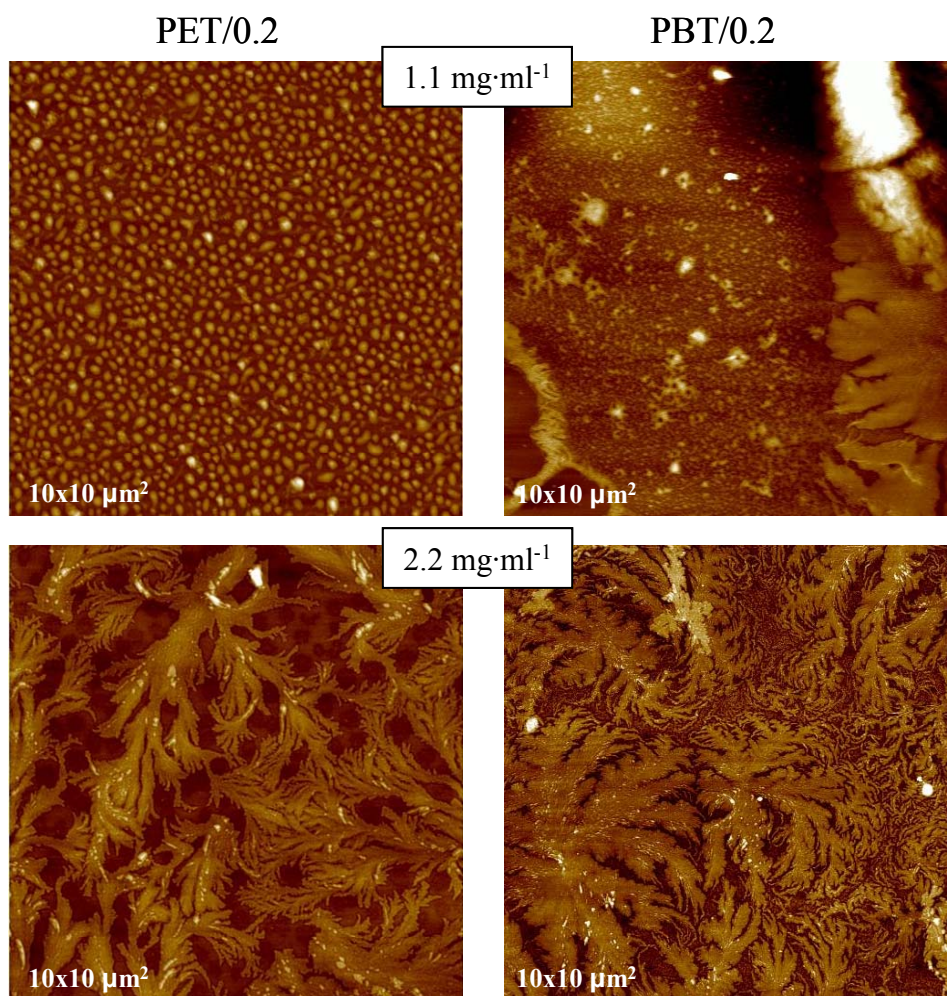


Figura V.23. Morfología presente en las películas más delgadas de PET/0.2 y PBT/0.2 después del tratamiento térmico.

Mientras que la muestra de PET/0.2 preparada a partir de una dilución de  $1.1 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$  sufre un claro proceso de “dewetting” durante el tratamiento, como demuestra la ruptura de la película y la aparición de gotas, la obtenida a partir de una dilución más concentrada ( $2.2 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ ) presenta estructuras con un claro carácter cristalino, donde se observa un crecimiento dendrítico del polímero en el sustrato. Dado que este diferente comportamiento no se puede atribuir a variaciones significativas de espesor, como

muestra la figura V.1., es posible que sea una consecuencia de la diferente cantidad de nanotubos que se deposita en cada uno de los casos, siendo más significativo su efecto sobre la cristalización de la matriz cuando su número es más elevado. Las imágenes correspondientes a las películas de PBT/SWCNT muestran que, en ambos casos, se produce la cristalización del polímero, si bien en la película más delgada existen fronteras claramente marcadas que demuestran la existencia de un efecto de secado durante el tratamiento térmico a que es sometida la muestra, indicando que “*dewetting*” y cristalización son procesos que se dan simultáneamente.

En la figura V.24. se muestran imágenes de la topografía que presentan las muestras con mayor espesor.

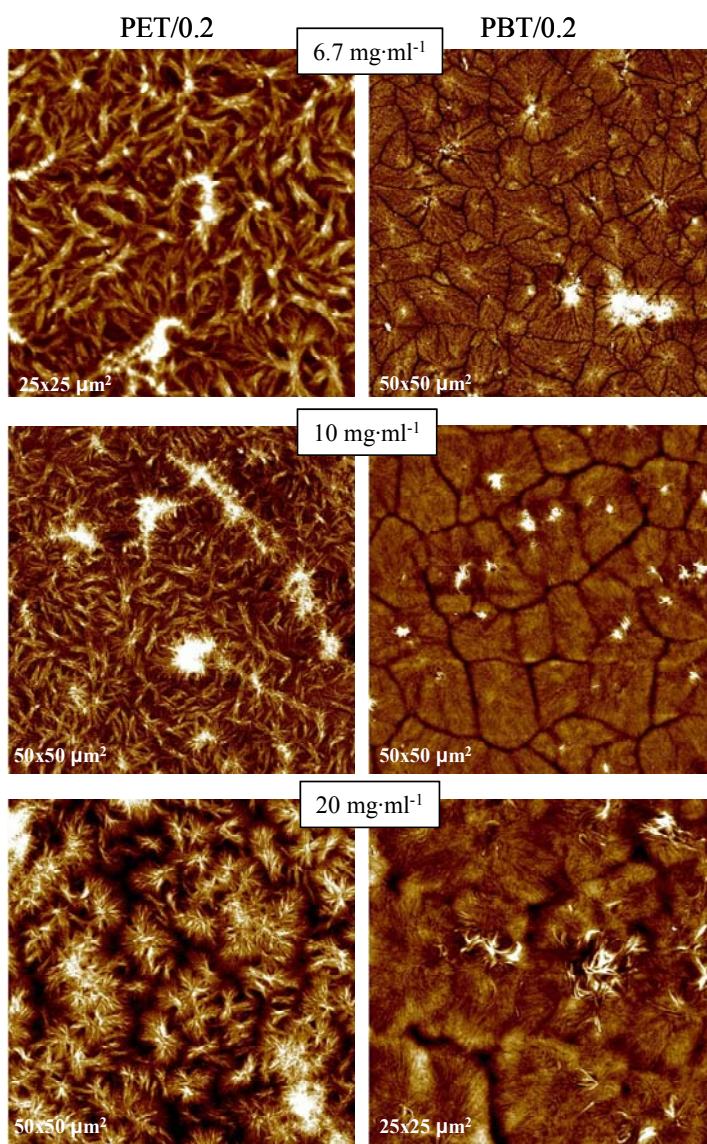


Figura V.24. Imágenes de altura mostrando las morfologías presentes en muestras de PET/0.2 y PBT/0.2 de espesores comprendidos entre 30 y 160 nm, aproximadamente, después del tratamiento térmico.

Los aglomerados de nanotubos de carbono más voluminosos resaltan por encima de la superficie de las películas. La presencia de nanotubos no afecta a la morfología final con que cristalizan ambos sistemas, manteniéndose, de forma general, las estructuras en forma de axialitas o esferulitas para PET y PBT respectivamente. Sin embargo, como se puede apreciar en la figura V.26, la presencia de nanotubos si que influye en la morfología de cristalización que presenta el material que se encuentra directamente en contacto con sus paredes.

La figura V.25. muestra un agregado de nanotubos presente en una película de PET/0.2 preparada a partir de una disolución de  $2.2 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ . En ella se aprecian claramente las estructuras en forma de shish-kebab híbridos existentes en el aglomerado de nanotubos. El primer perfil topográfico trazado en la figura se divide en dos zonas. La línea roja atraviesa el eje central de uno de los haces de nanotubos, mientras que la línea negra continúa en la misma dirección alejándose de dicha estructura. La diferencia en ambos casos es clara, como se observa en la imagen y se recoge en los cortes presentados, que muestran una transición abrupta entre ambas regiones.

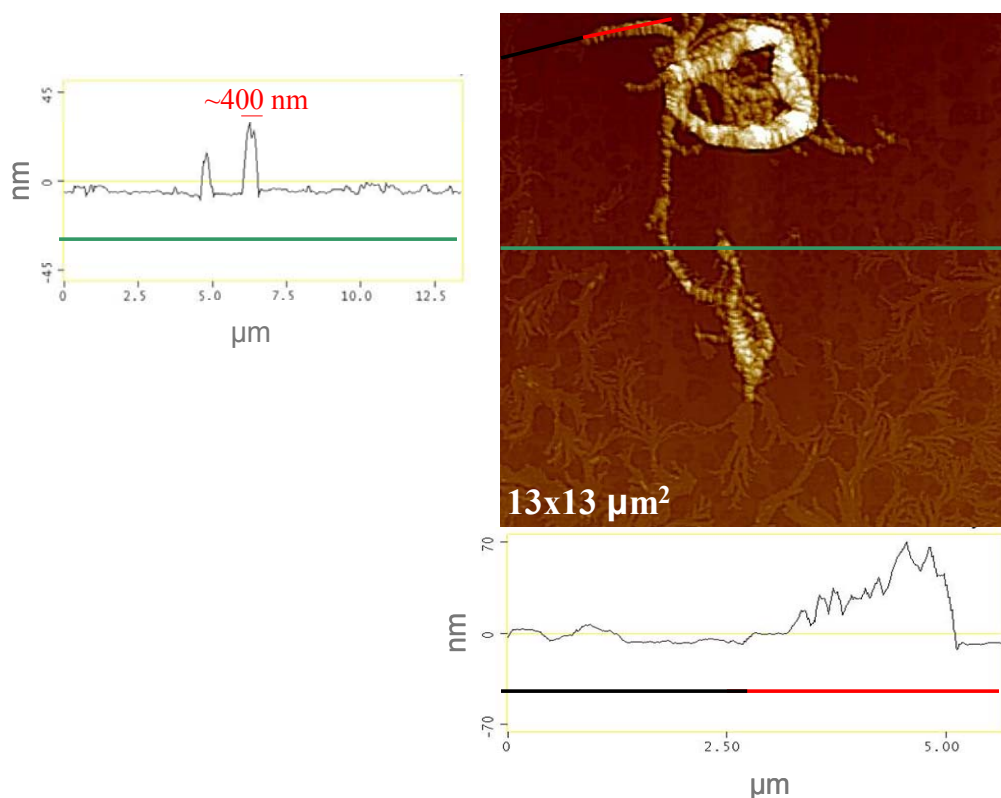


Figura V.25. Imágenes de altura mostrando detalles de la influencia de los nanotubos de carbono en la morfología de cristalización de películas de PET/0.2. Se representan dos perfiles de la topografía: siguiendo el eje central de la estructura diferenciando dos regiones (rojo-negro) y perpendicular a dicho eje (verde).



La morfología que se encuentra en los agregados de nanotubos no se hace extensiva a toda la muestra. Los diámetros medidos para las estructuras de shish-kebab híbridos que aparecen en la figura, con fronteras claramente visibles, varían, encontrándose entre decenas y centenas de nanómetros.

En la figura V.26., perteneciente a una película de PBT/0.2 preparada a partir de una disolución de  $10 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ , se puede observar nuevamente la tendencia que presentan las laminillas cristalinas, alejadas del aglomerado mostrado, a orientarse de forma paralela al sustrato tras el tratamiento térmico. Esta tendencia se ve alterada por efecto de la presencia de nanotubos de carbono, como se observa de forma clara en los perfiles de la superficie que acompañan a la figura en este caso y que siguen el mismo esquema del caso anterior.

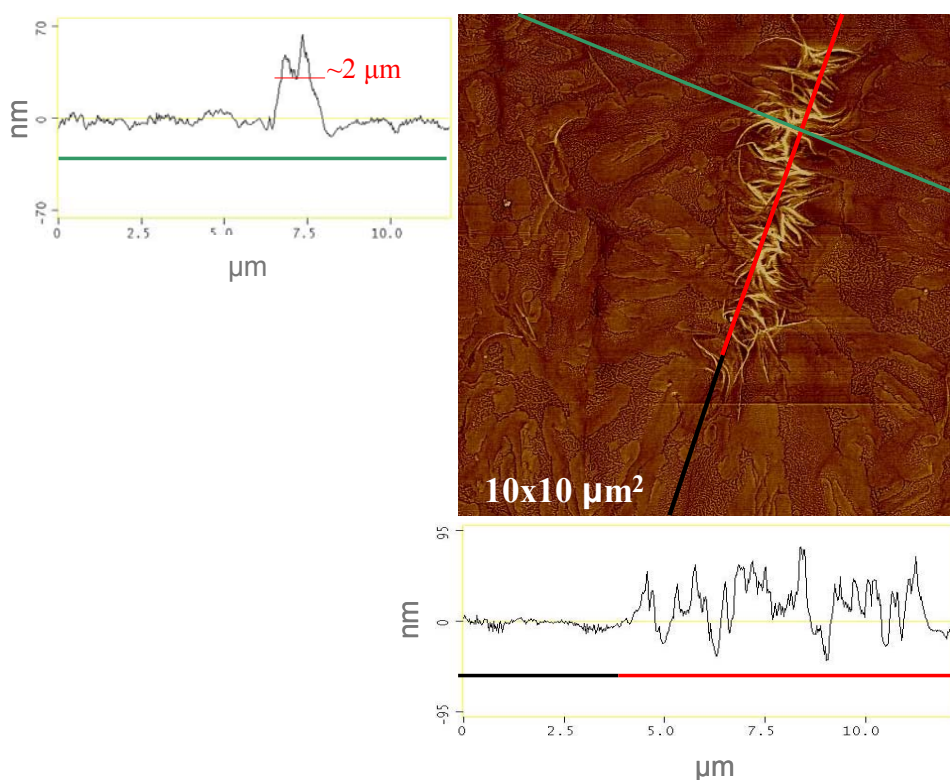


Figura V.26. Imágenes de altura mostrando detalles de la influencia de los nanotubos de carbono en la morfología de cristalización de películas de PBT/0.2. Se representa un perfil de la topografía trazado siguiendo el eje central de la estructura diferenciando dos regiones (rojo-negro) y otro perpendicular a dicho eje (verde).

Si asumimos que el diámetro de los haces de nanotubos es del orden de decenas de nanómetros, como se ha mostrado en anteriores ejemplos, llama la atención el hecho de que, en este caso, la influencia de los mismos en la morfología en una dirección perpendicular al eje del haz alcanza mayor distancia, de varias micras, como se observa en la figura (flecha blanca). Una posible razón se encuentra en el hecho de que, en este

caso, la cantidad de material depositado es mayor y la influencia de los nanotubos en el proceso de cristalización, más eficiente.

Si bien la morfología generada en las paredes de los nanotubos de carbono no se hace extensiva a toda la muestra, si lo hace su efecto como agente de nucleación. La figura V.27. permite comparar la morfología correspondiente a muestras de PBT y PBT/0.2 de diferentes espesores. En todos los casos, el área presentada es la misma. Como se puede observar, un aumento del espesor conlleva un aumento en el tamaño de las esferulitas, independientemente de que la muestra contenga o no nanotubos de carbono. Por otro lado, cuando se comparan muestras de espesor similar, se aprecia claramente cómo, en las muestras que contienen nanotubos de carbono, el número de esferulitas aumenta a costa del tamaño de las mismas. Este efecto puede ser consecuencia del mayor número de centros de nucleación que existen en los materiales compuestos.

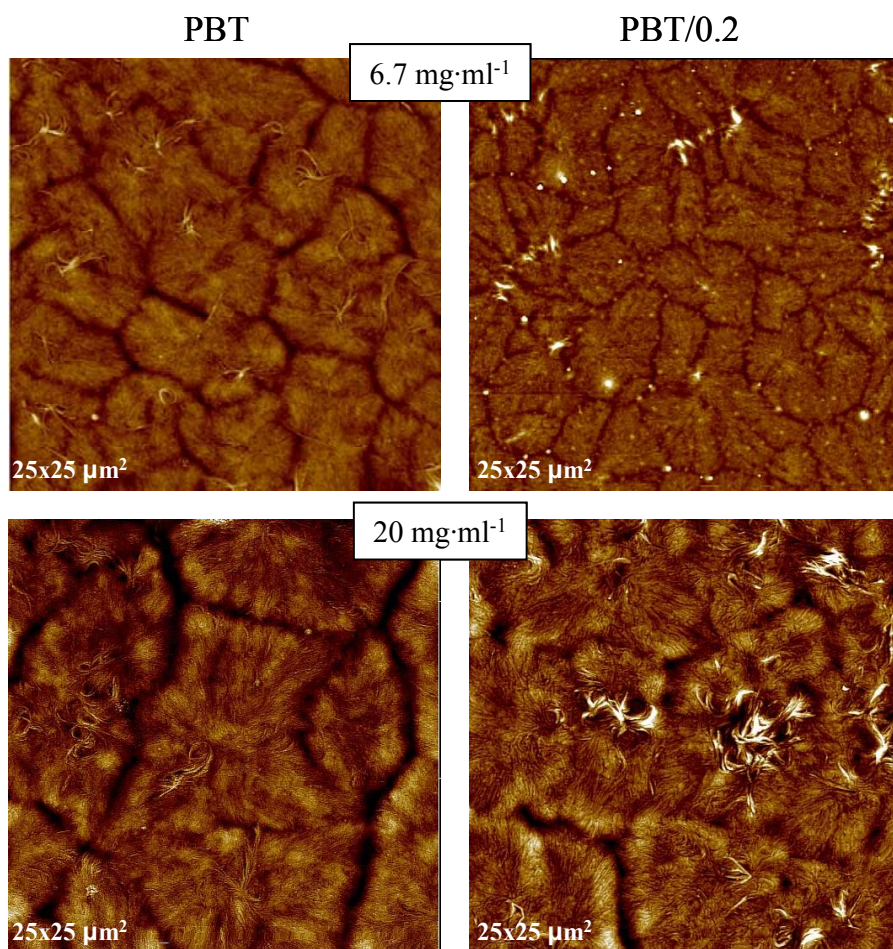


Figura V.27. Morfología de muestras de PBT y PBT/0.2 después de la cristalización. El tamaño de las esferulitas varía con el espesor de la muestra y como consecuencia de la presencia de nanotubos de carbono.

Como complemento del AFM en el estudio del grado de dispersión y localización de los nanotubos de carbono en películas delgadas se ha utilizado la espectroscopía Raman con resolución espacial (Microscopía Raman), muy adecuada para el estudio de nanotubos de carbono<sup>10,11,12</sup>.

La figura V.28. presenta un espectro Raman recogido de una película de PBT/0.2. obtenida mediante moldeo por compresión con un espesor de 280  $\mu\text{m}$ . En ella se señalan las principales bandas relacionadas con la presencia de nanotubos de carbono de pared única (SWCNT)<sup>10,12,13</sup>. Los denominados modos de respiración radiales o RBM (del inglés “*Radial Breathing Modes*”) se relacionan con vibraciones coherentes de los átomos de carbono en la dirección radial del nanotubo. De estas bandas es posible obtener información sobre el diámetro y la estructura electrónica de los nanotubos presentes en la muestra. La banda G es característica de las láminas de grafeno y se atribuye a una vibración tangencial de los átomos de carbono en la red cristalina, permite obtener información sobre el carácter metálico o semiconductor de los nanotubos. Existen, además, bandas relacionadas con procesos de dispersión Raman secundarios, como son la D y la G'. La primera se relaciona con la existencia de defectos y su relación de intensidades con la banda G proporciona información sobre la calidad de los nanotubos. Como se puede observar a simple vista, su baja intensidad en este caso denota una mínima concentración de defectos en los nanotubos empleados. La banda G' es un sobretono de la D y para nuestro estudio se utilizó para trazar un mapa de intensidades que permite, como se explicará a continuación, conocer el grado de dispersión y localización de los nanotubos en una película de PBT/0.2 cristalizada.

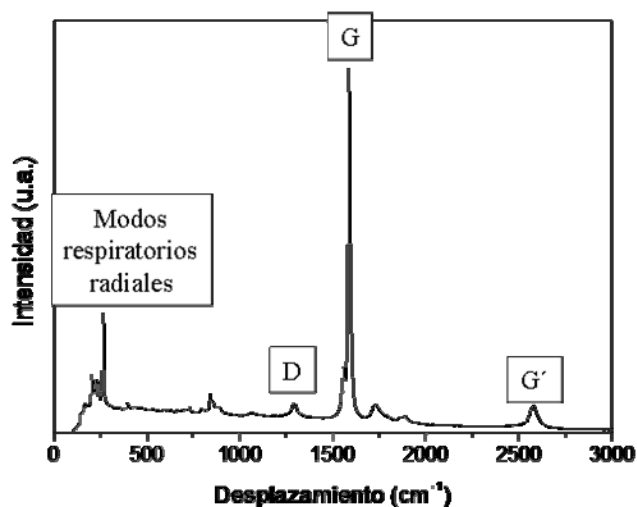


Figura V.28. Espectro Raman obtenido de una muestra de PBT/SWCNT preparada mediante moldeo por compresión. En la figura se señalan las principales bandas debidas a la presencia de nanotubos de carbono.

Mientras que la banda G, mucho más intensa, se encuentra desdoblada en dos bandas, la banda G' puede ser ajustada de forma eficiente mediante el empleo de curvas lorentzianas<sup>13</sup>

Para nuestro estudio se empleó un microscopio Raman (Renishaw) con un objetivo de 100x, un tamaño de haz de 1  $\mu\text{m}$  y un láser de 785 nm. La longitud de onda empleada es la más utilizada para la caracterización de nanotubos de carbono<sup>14,15</sup>. En la figura V.29. se presenta la imagen, correspondiente a una película de PBT/0.2 de 40 nm de espesor, captada por el microscopio Raman. La imagen de microscopia óptica permite reconocer los bordes de las esferulitas generadas tras el tratamiento térmico y resalta la presencia de unos motivos situados, principalmente, en los núcleos de las mismas, señalados mediante círculos. En el interior de la imagen se ha indicado, mediante un recuadro de área 29x24  $\mu\text{m}^2$ , dónde se han realizado los espectros Raman. En la parte inferior de la figura se ha representado el mapa correspondiente a la intensidad de la banda G' que permite conocer la dispersión y ubicación de los nanotubos en la película cristalizada.

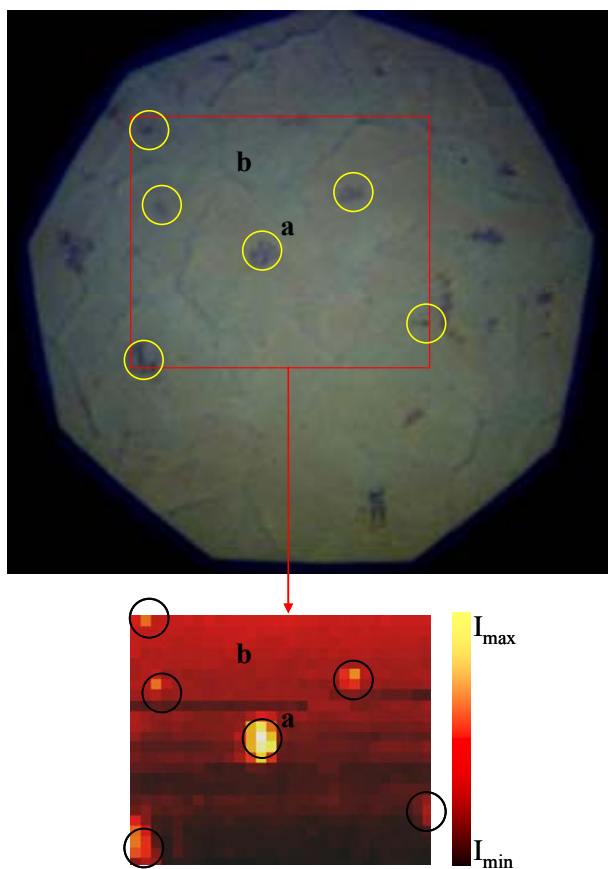


Figura V.29. Imagen de microscopia óptica de la muestra estudiada y mapa de intensidades de la zona barrida durante el estudio.

El mapa de intensidades Raman obtenido permite, por un lado, apreciar que existe una buena dispersión de las nanopartículas en la película, ya que se recoge una intensidad apreciable de la banda G' en, aproximadamente, el 75% de la superficie investigada. Por otro lado permite relacionar los núcleos de las esferulitas con las zonas de mayor concentración de nanotubos de carbono, lo que parece indicar que éstos aglomerados actúan como centros de nucleación. La posición de los círculos que señalan las zonas con mayor cantidad de nanotubos de carbono coinciden las zonas de mayor intensidad en la banda G'.

En la figura V.30. se presentan los espectros Raman recogidos en dos regiones de la muestra, señaladas en el mapa de intensidades de la figura V.29. como “a” y “b”, situadas en el núcleo de una de las esferulitas y alejada del mismo, respectivamente. En la figura se señala la posición de la banda G', seleccionada para realizar el mapa de composición. Además se representa una ampliación de la región correspondiente a las señales debidas a los RBM.

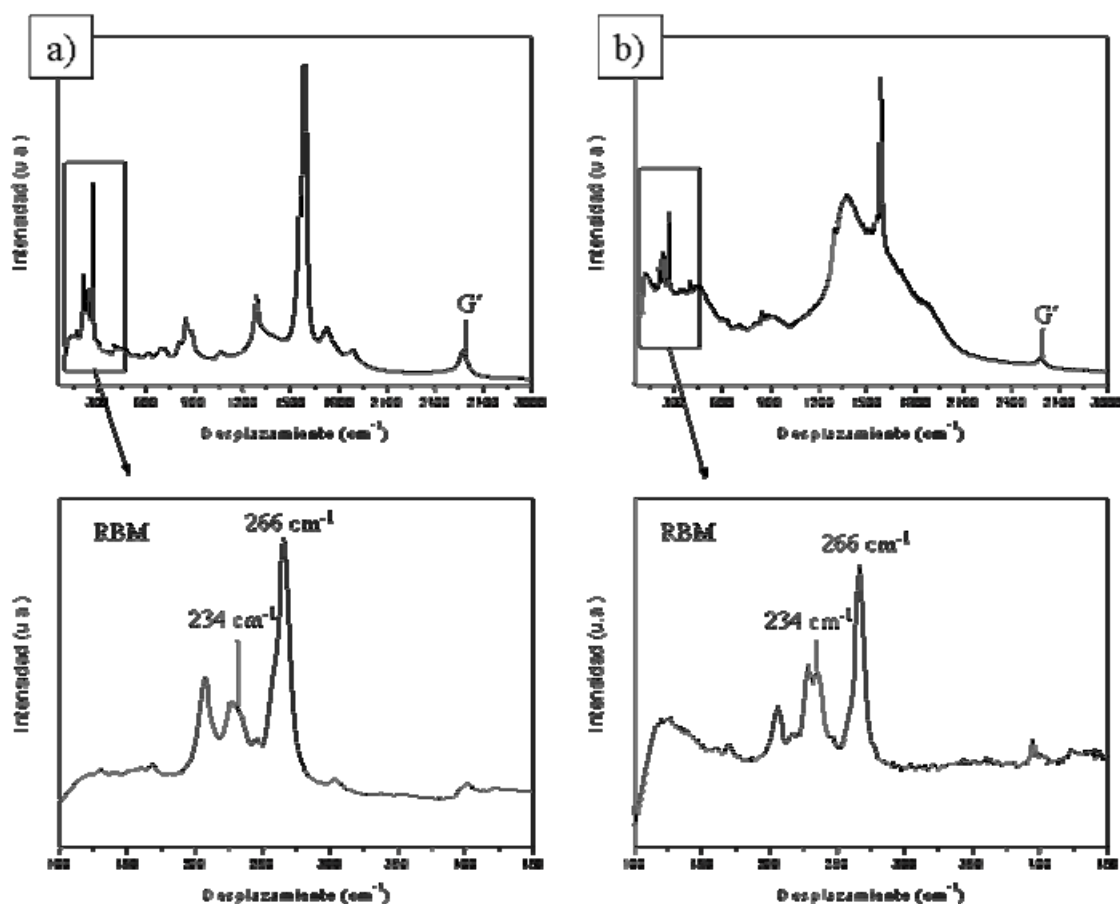


Figura V.30. Espectros Raman recogidos en dos regiones diferentes correspondientes al núcleo de una esferulita (a) y a una zona alejada del mismo (b) y ampliación de la región de los RBM para cada uno de ellos.



En la figura se puede observar una clara variación en las intensidades de las bandas características en función de la posición estudiada. La intensidad de la banda G', relativa a la banda G, es considerablemente mayor en la región correspondiente al núcleo de la esferulita. Esto indica una mayor concentración de nanotubos en esta zona. Por otro lado, la banda perteneciente a los RBM situada entre 266 y 269  $\text{cm}^{-1}$ , denominada “pico de acordonamiento” (del inglés “*roping peak*”) se suele utilizar como un indicador del nivel de la aglomeración o tamaño que presentan los haces de nanotubos<sup>15</sup>. Trabajos anteriores han puesto en evidencia que, a medida que disminuye el tamaño de los aglomerados de nanotubos, se produce una disminución en la intensidad de este pico a la par que un aumento en la intensidad del pico situado entre 234 y 237  $\text{cm}^{-1}$ . Es decir, una disminución en la relación de intensidades entre ambos picos indica que se produce una disminución del tamaño de los aglomerados de nanotubos<sup>16</sup>. Este efecto se puede observar al comparar las intensidades de ambas bandas representadas en las ampliaciones de la región de los RBM de la figura V.30. De acuerdo con la imagen de microscopia y estos resultados, parece razonable suponer que son los aglomerados de mayor tamaño los que actúan de manera más eficiente como centros de nucleación durante el proceso de cristalización.

De lo presentado en este apartado se puede concluir lo siguiente. Es posible obtener películas estables de PET y PBT, así como de sus nanocompuestos, con espesores nanométricos (<50 nm). En las películas más delgadas se aprecia la existencia de pequeños poros; dado que bajo las condiciones empleadas se consigue evitar el proceso de “*dewetting*”, estos pequeños defectos pueden ser consecuencia de burbujas de aire o impurezas que actúan como agentes nucleantes de los mismos, según señalan algunos autores<sup>17</sup>. El PBT cristaliza generando estructuras esferulíticas submicrométricas en la superficie de las películas mientras que, en las mismas condiciones, el PET mantiene un estado amorfo, dando lugar a películas de muy baja rugosidad. La adición de nanotubos de carbono proporciona superficies que actúan como centros de nucleación promoviendo la aparición de estructuras cristalinas tanto para el PBT como para el PET. En la proximidad de las superficies de los nanotubos de carbono la morfología característica es la de un shish-kebab híbrido. Por otro lado, la aplicación de tratamientos térmicos ha permitido demostrar que, incluso en las condiciones de confinamiento impuestas como consecuencia de que el material se encuentre depositado en forma de películas muy delgadas, ambas matrices son capaces de cristalizar. Tan sólo en las películas más delgadas de PET (~10 nm) no ha sido

posible observar estructuras cristalinas después del proceso. La fusión y recristalización se puede emplear para conseguir un cierto control de la morfología. En el caso del PBT, se observa cómo la orientación de las laminillas cristalinas sufre una transformación, cambiando de una disposición perpendicular al sustrato (“*edge-on*”) a una disposición paralela de las mismas (“*flat-on*”) tras el proceso de cristalización. Finalmente, gracias a la microscopia Raman, ha sido posible observar directamente tanto el grado de dispersión como la posición que ocupan los nanotubos de carbono en las películas, mostrando que los aglomerados de nanotubos actúan como centros de nucleación durante la cristalización del polímero.

#### **V.4. Preparación de películas delgadas microestructuradas.**

Con el fin de obtener películas delgadas microestructuradas basadas en PET, PBT y sus nanocompuestos, se aplicó un método desarrollado en el Departamento de Química y Física de Intercaras del IMTEK, perteneciente a la Universidad de Friburgo<sup>18</sup>. Dicho método consiste, de forma general, en generar un enlace covalente entre un polímero y el sustrato sobre el que se deposita. El enlace se genera mediante una reacción fotoquímica por lo que este procedimiento se enmarca en el campo de la fotolitografía.

Todo el proceso se basa en las propiedades que presenta un derivado de la benzofenona: *4-(3'-chlorodimethylsilyl)propyloxybenzophenone* o, de forma abreviada, *Si-BP*. Como se señala en el esquema de la figura V.31.

El grupo carbonilo de esta molécula es un centro fotoreactivo que, bajo ciertas condiciones de iluminación da lugar a una transición  $n, \pi^*$ , generando un triplete biradical capaz de reaccionar con ciertos grupos o desactivarse mediante la emisión de fosforescencia. Como se muestra en el esquema, el Si-BP puede reaccionar con enlaces C-H, abundantes en las cadenas poliméricas de PET y PBT, para generar un nuevo enlace covalente entre la molécula de Si-BP y la cadena polimérica, quedando ésta unida al sustrato en aquellas zonas donde la reacción ha sido efectiva.

Todo el proceso se resume en el esquema presentado en la figura V.31. El primer paso necesario es la limpieza del sustrato de silicio (figura V.31.I). Existen diferentes métodos para realizarlo, en este caso se sumergieron los sustratos en una disolución de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno (3:1), también llamada

“disolución piraña”, y, posteriormente fueron lavados con agua destilada y acetona para ser secados a vacío durante 24 horas. El empleo de esta disolución garantiza que todos los residuos orgánicos que recubren las obleas de silicio comerciales son eliminados, por lo que los grupos hidroxilo (-OH) de la superficie de las mismas, lugar de anclaje de la molécula de Si-BP, quedan expuestos y facilitan el recubrimiento homogéneo del sustrato.

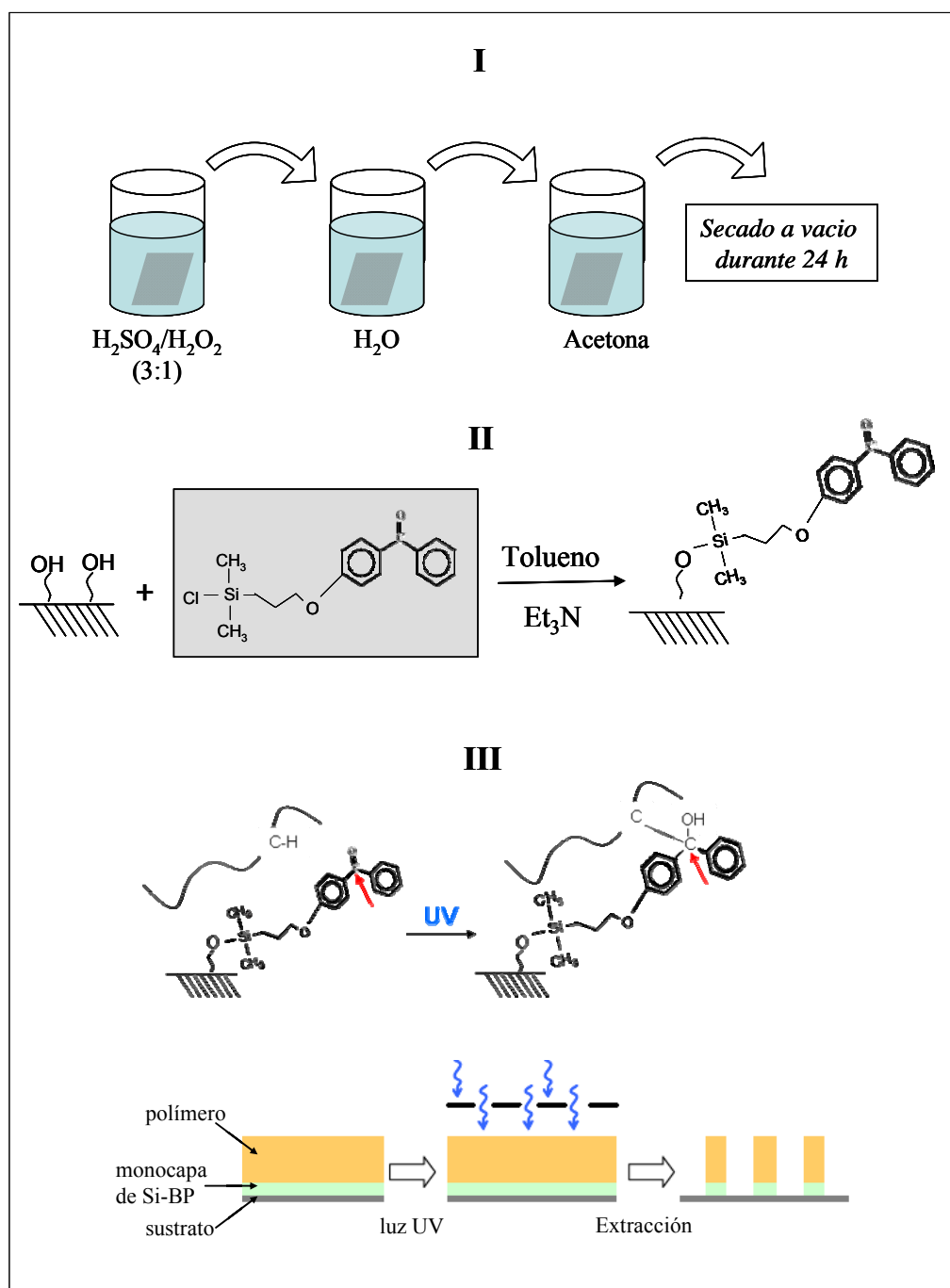


Figura V.31. Esquema seguido para la obtención de películas delgadas microestructuradas.

El segundo paso del proceso es la inmovilización de la molécula de Si-BP en el sustrato (figura V.31.II). Para ello se sumergen los sustrato en una disolución de tolueno a la que se añade trietilamina como agente catalizador de la reacción y la molécula de Si-BP. La reacción se mantiene durante 24 horas en atmósfera inerte y protegiendo el matraz de la luz. A partir de este momento los sustratos quedan activados con una monocapa de derivado de benzofenona y listos para ser usados en la elaboración de películas delgadas microestructuradas. Para obtenerlas se recubre el sustrato con el polímero de interés. El recubrimiento puede ser realizado por cualquiera de las técnicas habitualmente empleadas, en este caso se realizó un proceso de “*spin coating*” (3000 rpm durante 60 segundos), con una concentración de  $20 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$  en las disoluciones de PBT, PBT/0.2, PET y PET/0.3. Una vez se ha depositado la película polimérica se realiza un proceso de irradiación con luz UV. En este caso se emplearon dos condiciones diferentes utilizando lámparas con longitudes de onda de 365 y 250 nm. Como se muestra en la figura V.31.III., si durante el proceso de irradiación se emplea una máscara, sólo en las zonas iluminadas el centro fotoreactivo de la molécula de Si-BP se activa y el proceso de creación de un enlace entre las cadenas poliméricas y dicha molécula es efectivo. En un paso posterior, realizado mediante un proceso de extracción Soxhlet, es posible eliminar el material que no ha quedado enlazado. Para la extracción se empleó una disolución de cloroformo/ácido trifluoroacético (10:1).

En nuestro caso, sólo bajo condiciones de iluminación con luz UV de 365 nm de longitud de onda y durante 45 minutos, el proceso de enlace a la superficie activa resultó efectivo con los materiales empleados y permitió obtener una superficie microestructurada. Un esquema de la forma de las plantillas empleadas se presenta en la figura V.32.

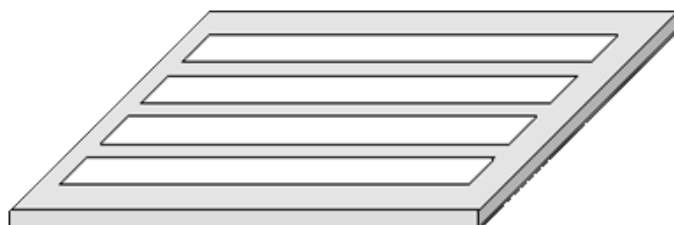


Figura V.32. Esquema de la máscara empleada durante el proceso de irradiación

La figura V.33. muestra imágenes de la topografía de las muestras de PET y PET/0.3.

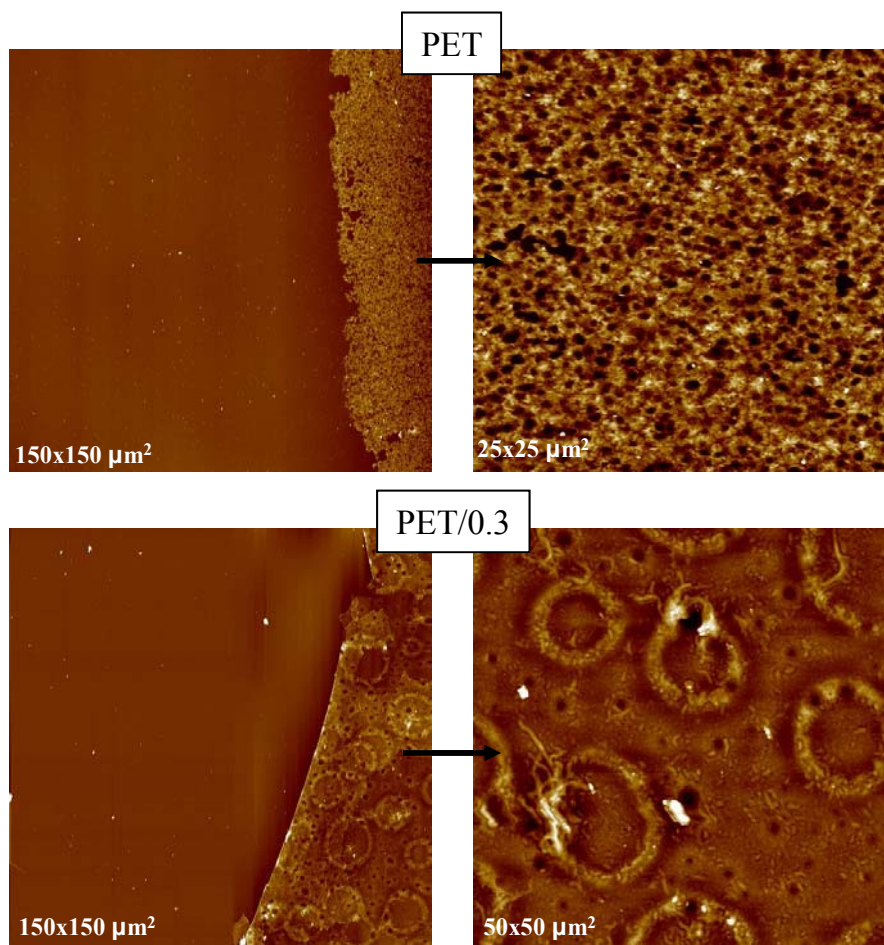


Figura V.33. Imágenes de la topografía final que presentan películas de PET y PET/0.3

Las imágenes de la izquierda corresponden a los bordes de las estructuras generadas y permiten apreciar cómo el proceso de eliminación del material no enlazado al sustrato se realiza de forma eficiente. Las imágenes de la derecha muestran en mayor detalle la estructura que se mantiene en las zonas irradiadas una vez finalizado el proceso. El espesor de ambas películas varía desde unos 30 nm para el PET hasta los 100 nm que presenta la película de PET/0.3. En ambos casos el valor se sacó a partir de perfiles obtenidos en las imágenes de AFM.

Mientras que la muestra de PET presenta un gran número de poros, la muestra que contiene nanotubos de carbono es más homogénea, presentando un menor número de poros y algunos aglomerados de nanotubos visibles. Además aparecen una serie de ondulaciones de forma anular distribuidas por toda la superficie. Hay que señalar que no

se trata de un hecho aislado puesto que también se producen en otra muestra estudiada de PET/0.2. En ninguno de los casos se aprecia la existencia de estructuras cristalinas.

La figura V.34. presenta las imágenes, obtenidas mediante AFM, de la topografía que presentan las muestras de PBT y PBT/0.2.

En ninguno de los dos casos se produce la obtención de películas continuas. En la muestra de PBT se observa la aparición de esferulitas. En este caso, a pesar de que las cadenas poliméricas se encuentran enlazadas covalentemente al sustrato, las esferulitas alcanzan tamaños mucho mayores que los observados en la superficie de las películas de PBT obtenidas mediante “*spin coating*”, de hecho, los diámetros alcanzados llegan a ser de varias micras.

La muestra que contiene nanotubos, en cambio, presenta una morfología completamente diferente. Las imágenes de AFM sólo permiten apreciar la discontinuidad de la película generada en la zona irradiada, pero no es posible discernir si el material que permanece presenta carácter cristalino a pesar de la presencia de nanotubos de carbono.

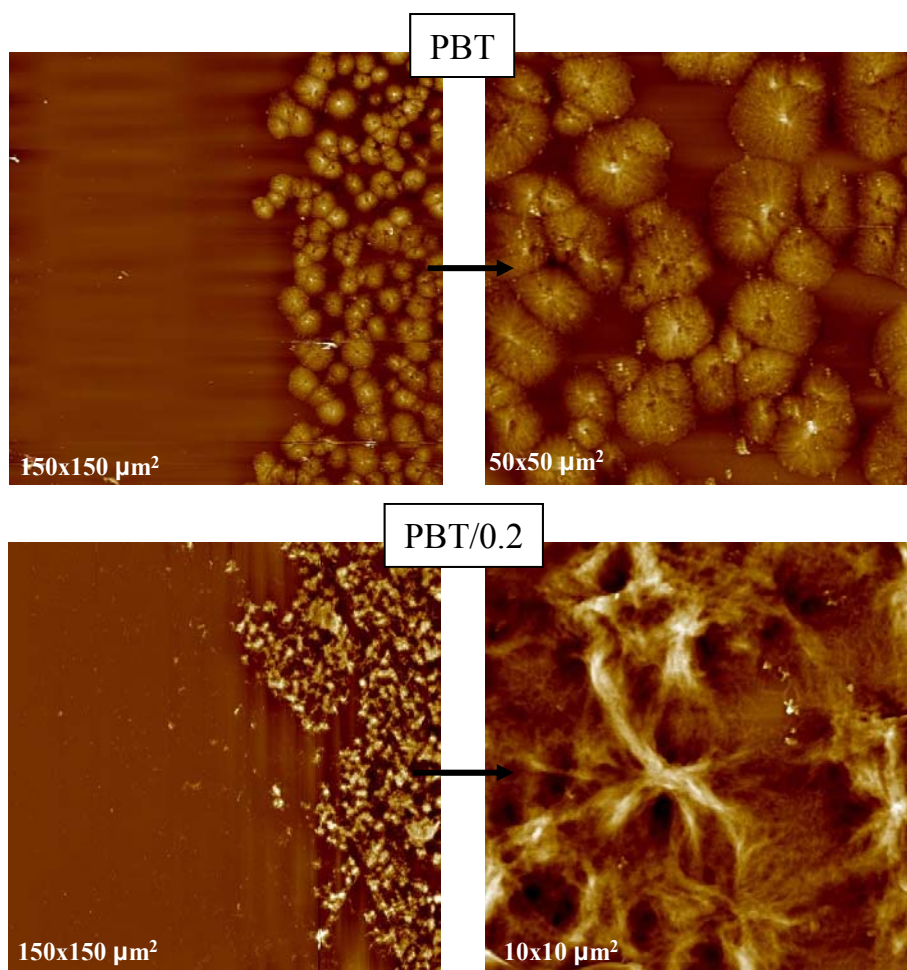


Figura V.34. Imágenes de la topografía final que presentan películas de PBT y PBT/0.2

#### V.4.1. Medidas de conductividad eléctrica en películas delgadas de PET/SWCNT

El hecho de que los materiales nanocompuestos basados en PET/SWCNT presenten un bajo límite de percolación, y dado que se ha demostrado que es posible generar superficies microestructuradas de los mismos mediante un sencillo método, sirvió de motivación para la realización de estudios sobre las propiedades conductoras que presentan estos materiales cuando se preparan en forma de películas muy delgadas, con el fin de conocer las posibilidades para su aplicación en dispositivos electrónicos.

Para realizar este estudio se procedió a la preparación de películas delgadas de PET con distintas concentraciones de SWCNT (0.1, 0.2 y 0.3 % en peso). Dichas películas fueron depositadas sobre sustratos de vidrio y silicio para realizar medidas de conductividad y espesor, respectivamente. Los métodos empleados fueron “*solution casting*” (SC) y “*dip coating*” (DC). Ambos procesos se esquematizan en la figura V.35.

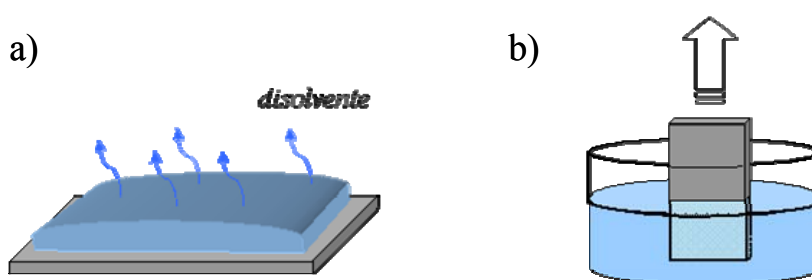


Figura V.35. Esquema de la preparación de películas delgadas mediante *solution cast* (a) y *dip coating* (b).

En el proceso de “*solution cast*” (figura V.35.a) se deposita la disolución empleada ( $20 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ ) sobre el sustrato y el disolvente se evapora a vacío, dejando una película que puede llegar a ser del orden de varias micras, dependiendo de la concentración empleada. En el proceso de “*dip coating*” (figura V.35.b.), el sustrato se sumerge en la disolución y la película de material se deposita cuando se realiza su extracción de la misma. En este caso la velocidad con que se retiró el sustrato de la disolución, uno de los parámetros que influye tanto en el espesor como en la intensidad de los flujos generados durante el proceso, fue de  $40 \text{ mm/min}$ . Debido a las fuerzas de cizalla que aparecen durante este proceso es posible obtener una orientación preferencial de los nanotubos de carbono sobre el sustrato<sup>19</sup>. La figura V.36. muestra una imagen de AFM obtenida de una película de PET/0.3 así depositada. Como se



puede apreciar, los aglomerados de nanopartículas que aparecen en la superficie de la película tienen tendencia a alinearse en la dirección del flujo generado.

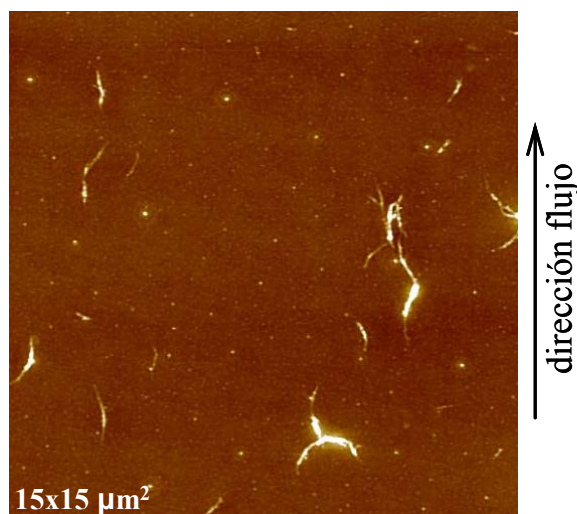


Figura V.36. Imagen de AFM de una muestra de PET/0.3 preparada mediante *dip coating*. Como se puede observar, los nanotubos de carbono tienden a orientarse de manera paralela al flujo generado

La existencia de una orientación preferente de los nanotubos en un nanocompuestos influye directamente en sus propiedades<sup>20,21</sup>, por ejemplo, en algunos casos se ha demostrado que el límite de percolación de un material nanocompuesto varía en función de la orientación que presenten las nanopartículas<sup>22</sup>.

Los espesores de las películas obtenidas mediante “*dip coating*”, medidos por elipsometría, se detallan en la tabla V.3.

| Muestra | Espesor (nm) |
|---------|--------------|
| PET     | 285          |
| PET/0.1 | 281          |
| PET/0.2 | 285          |
| PET/0.3 | 282          |

Tabla V.3. Espesores de muestras preparadas mediante “*dip coating*”

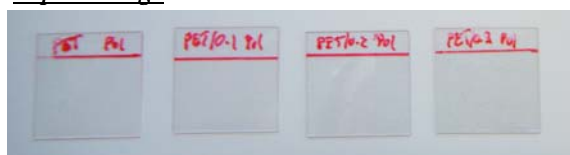
El espesor de las muestras se mantiene prácticamente constante. Hay que señalar que los valores alcanzados son superiores a los obtenidos mediante “*spin coating*” partiendo de una concentración similar. El espesor de las muestras obtenidas mediante “*soluton cast*” no se pudo determinar mediante esta técnica y se estimó entre 5-6  $\mu\text{m}$



mediante medidas de AFM. La preparación de películas con distintos espesores se realizó con la finalidad de estudiar la influencia de este parámetro en la conductividad de los filmes ya que, si bien la resistividad específica debería ser independiente del espesor de una muestra para una concentración de carga determinada<sup>23</sup>, se han observado variaciones de la misma<sup>24</sup>.

En la figura V.37. se muestran las películas obtenidas sobre vidrio. En las muestras obtenidas mediante “*solution casting*” la presencia de agregados de nanotubos es clara.

Dip coating:



Solution Casting:

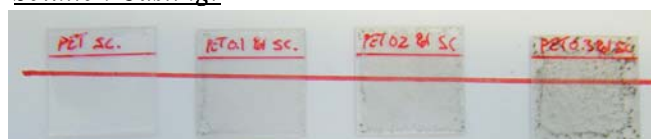


Figura V.37. Fotografía de las películas depositadas mediante *dip coating* y *solution casting* sobre sustratos de vidrio.

Las medidas de conductividad en estas muestras se realizaron empleando el sistema esquematizado en la figura V.38., similar al empleado por algunos autores para la realización de medidas de conductividad en películas muy delgadas<sup>25</sup>.

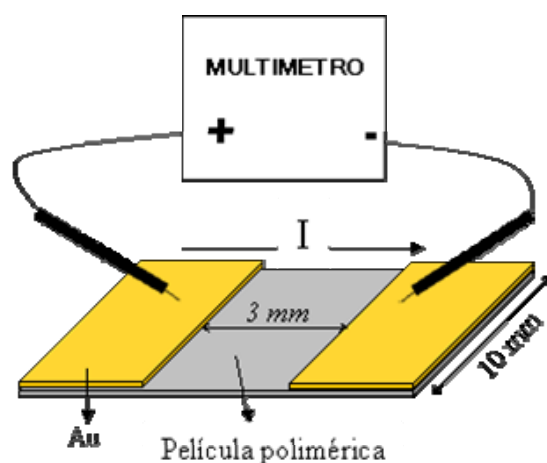


Figura V.38. Esquema empleado para la realización de medidas de conductividad en películas delgadas.

Inicialmente se depositó una película de oro (200 nm de espesor) sobre la película polimérica para facilitar el contacto con los electrodos. A continuación, mediante un multímetro, se aplicó una corriente midiendo simultáneamente la resistencia existente entre las puntas del mismo. Mediante este método, los valores de resistencia obtenidos en las dos series de muestras estudiadas se encuentran en el rango de  $\approx 10^9$  ohm,, lo que parece indicar un comportamiento aislante de la película depositada.

Solamente en las muestras preparadas mediante “*solution casting*” se consiguió medir resistencias en el rango de  $\approx 10^6$  ohm, situando las micropuntas del multímetro a distancias menores directamente sobre la película polimérica, lo que indica que la presencia de agregados de nanotubos de carbono es capaz de reducir el nivel de resistencia eléctrica de las láminas.

- 
- <sup>1</sup> de Gennes, P.G. (1985). "Wetting: statics and dynamics". Rev. Mod. Phys. 57. 827-863.
- <sup>2</sup> Brochard-Wyart F., Martin P. y Redon C. (1993). "Liquid/liquid dewetting". Langmuir 1993, 9, 3682-3690.
- <sup>3</sup> Redon C., Brochard-Wyart F. y Rondelez F. (1991). "Dynamics of dewetting" Phys. Rev. Lett., 66. 715-719.
- <sup>4</sup> Sharma, A. (1993). "Relationship of thin film stability and morphology to macroscopic parameters of wetting in the apolar and polar systems". Langmuir 9, 861-869
- <sup>5</sup> Anagreh N. y Lutz D. (2005). "Influence of low-pressure plasma treatment on adhesive bonding between polybutylene terephthalate (PBT) and aluminum". Journal of Adhesion and Adhesives, 25. 165-172
- <sup>6</sup> Gyu Jeong Y., Bae W. J. y Jo W. H. (2005). "Effect of uniaxial drawing on surface chain structure and surface tension of poly(trimethylene terephthalate) film". Polymer, 46. 8295-8305
- <sup>7</sup> Reiter, G. (1992). "Dewetting of thin polymer films". Physical Review Letters, 68 (1). 75-78
- <sup>8</sup> Li C. Y., Li L., Cai W., Kodjie S. L. y Tenneti K. K. (2005). "Nanohybrid Shish-Kebabs: periodically Functionalized Carbon Nanotubes". Advanced Materials, 17. 1198-1202
- <sup>9</sup> Lingyu Li, Christopher Y. Li y Chaoying N. (2006). "Polymer crystallization-driven, Periodic Patterning on Carbon Nanotubes". JACS 128 (5). 1692-1699
- <sup>10</sup> Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Jorio A., Souza Filho A. G. y Saito R. (2002). "Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes", Carbon 40, 2043-2061
- <sup>11</sup> García-Gutiérrez M.C., Nogales A., Rueda D.R., Domingo C., García Ramos J.V., Broza G., Roslaniec Z., Schulte K., Ezquerro T.A. (2007) "X-ray Microdiffraction and Micro-Raman study on an injection moulding SWCNT-polymer nanocomposite". Composites Science and Technology, 67(5). 798-805
- <sup>12</sup> Domingo C. y Santoro G. (2007). "Espectroscopia Raman de nanotubos de carbono". Opt. Pura y Apl. 40 (2) 175-186
- <sup>13</sup> Belin T. y Epron F. (2005). "Characterization methods of carbon nanotubes: a review". Materials Science and Engineering B, 119. 105-118
- <sup>14</sup> O'Connell M. J., Sivaram S. y S. K. Doorn. (2004). "Near infrared resonant Raman excitation profile studies of single-walled carbon nanotube intertube interactions: A direct comparison of bundled and individually dispersed HiPco nanotubes". Physical Review B, 69. 235415.
- <sup>15</sup> Doorn S. K., Strano M. S., O'Connell M. J., Haroz E. H., Rialon K. L., Hauge R. H. y R. E. Smalley (2003). "Capillary Electrophoresis Separations of Bundled and Individual Carbon Nanotubes". Journal of Physical Chemistry B, 107. 6063-6069
- <sup>16</sup> García-Gutiérrez M.C., Nogales A., Rueda D.R., Domingo C., García-Ramos J.V., Broza G., Roslaniec Z., Schulte K., Davies R.J., Ezquerro T.A. (2006). "Templating of crystallization and shear-induced self-assembly of single-wall carbon nanotubes in a polymer-nanocomposite". Polymer, 47. 341-345
- <sup>17</sup> Karin Jacobs and Stephan Herminghaus. (1998). "Thin Liquid Polymer Films Rupture via Defects" Langmuir, 14, 965-969
- <sup>18</sup> Prucker O., Naumann C. A., Rühle J., Knoll W. y Frank C. W. (1999). "Photochemical Attachment of Polymer Films to Solid Surfaces via Monolayers of Benzophenone Derivatives". JACS, 121. 8766-8770

- 
- <sup>19</sup> Foster J., Singamanenib S., Kattumenua R. y Bliznyuk V. (2005). “*Dispersion and phase separation of carbon nanotubes in ultrathin polymer films*”. Colloid and Interface Science, 287. 167-172
- <sup>20</sup> Shim. B.S y Kotov N.A. (2005). “*Single-Walled Carbon Nanotube Combing during Layer-by-Layer Assembly: From Random Adsorption to Aligned Composites*”. Langmuir, 21. 9381-9385
- <sup>21</sup> Haggemueller R., Gommans H. H., Rinzler A. G., Fischer J. E. y Winey K. I. (2000). “*Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods*”. Chemical Physics Letters, 330. 219-225
- <sup>22</sup> Wang Q, Dai J., W Li., Wei Z. y Jiang J. (2008). “*The effects of CNT alignment on electrical conductivity and mechanical properties of SWNT/epoxy nanocomposites*”. Composites Science and Technology, 68. 1644-1648
- <sup>23</sup> Trek Application Note, Number 1005. (2003). “Surface Resistivity and Surface Resistance Measurements Using a Concentric Ring Probe Technique”
- <sup>24</sup> Ronald H. Schmidt, Ian A. Kinloch, Andrew N. Burgess y Alan H. Windle. (2007). “The Effect of Agregation on the Electrical Conductivity of Spin-Coated Polymer/Carbon Nanotube Composite Films”. Langmuir, 23. 5707-5712
- <sup>25</sup> Bocharova V., Kiriy A., Oertel U., Stamm M., Stoffelbach F., Jerome R. y Detrembleur C. (2006). “*Ultrathin Transparent Conductive Films of Polymer-Modified Multiwalled Caron Nanotubes*”. Journal of Physical Chemistry B, 110. 14640-14644

## CAPÍTULO VI

### CONCLUSIONES

- 1- La combinación de técnicas empleadas durante este trabajo han resultado adecuadas para evaluar la estructura, las propiedades y su interrelación en materiales compuestos poliméricos con nanotubos de carbono. En particular, se ha evidenciado que la luz sincrotrón es una herramienta adecuada para investigar las variaciones estructurales que se producen durante el procesado de los materiales compuestos.
- 2- De los métodos de preparación empleados, el de polimerización in situ ha demostrado ser el más eficaz en la dispersión de los nanotubos de carbono en la matriz polimérica. Sin embargo, las intensas fuerzas de Van der Waals que actúan entre los nanotubos impiden una dispersión completa de los mismos, de manera que siempre persisten en el material compuesto agregados de nanotubos con una geometría fractal.
- 3- Los nanotubos de carbono actúan como agentes nucleantes durante la cristalización, acelerando el proceso.
- 4- Los nanotubos de carbono también actúan como plantillas durante el proceso de cristalización. Las paredes de los nanotubos de carbono orientan el crecimiento de los cristales poliméricos, dando lugar a una morfología denominada de “*shish-kebab*” híbrido en la que las laminillas cristalinas crecen de manera perpendicular al eje de los nanotubos. Este efecto se ha observado tanto en el espacio real, mediante AFM, como en el espacio recíproco, mediante dispersión de rayos X.
- 5- Se ha demostrado que es posible controlar la nanoestructura de la matriz polimérica en los materiales compuestos combinando de manera adecuada los efectos de plantilla de los nanotubos y el flujo de cizalla aplicado

- 6- El uso de nanotubos de carbono como agente de refuerzo permite mejorar notablemente las propiedades mecánicas de los materiales compuestos investigados. Esta mejora es debida a la existencia de interfases polímero-nanotubo que permiten transmitir la tensión desde la matriz polimérica hacia el material de refuerzo.
- 7- La incorporación de nanotubos de carbono a las matrices poliméricas investigadas ha permitido la obtención de materiales nanocompuestos eléctricamente conductores y con altos niveles de transparencia para concentraciones críticas de percolación menores de un 0.05 % en peso. Se ha puesto en evidencia que un cierto grado de agregación favorece la aparición de la red de nanotubos que facilita la conductividad eléctrica.
- 8- Mediante la técnica de deposición de “*spin-coating*” es posible obtener películas homogéneas y estables con espesores nanométricos, tanto de PET y PBT como de sus nanocompuestos con nanotubos de carbono. Los procesos de fusión-cristalización llevados a cabo en dichas películas han demostrado la capacidad de cristalización de estos materiales incluso bajo las condiciones de confinamiento existentes en películas nanométricas. Además, se ha demostrado que mediante tratamientos térmicos es posible conseguir un control sobre la orientación de las laminillas cristalinas de películas poliméricas.
- 9- Se ha demostrado que mediante fotolitografía es posible la obtención de películas delgadas y microestructuradas tanto de las matrices poliméricas como de sus nanocompuestos con nanotubos de carbono. Medidas preliminares de la conductividad eléctrica indican que la presencia de nanotubos de carbono disminuye la resistencia eléctrica de dichas películas, abriendo una línea de investigación futura de sus posibles aplicaciones en dispositivos electrónicos.

